ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1-2

ANUL II
1957

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F
1319

COMITETUL DE REDACŢIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil; ŞT. MANTEA; GH. VANCI; TR. DUMITRESCU; S. BERCU; I. CORNEA.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratleltár
3302

Redacţia: Bucureşti, str. Foişorului 41, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 9.20.42

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul II, nr. 1—2 1957

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ

Pag.

MARIUS PROTOPOPESCU, Contribuţii la studiul durificării aluminiului tehnic prin trefilare la rece 9

L. SOFRONI, Influenţa siliciului asupra tratamentului termic al fontei cu grafit nodular 23

METALURGIE EXTRACTIVĂ

TRAIAN TR. NEGRESCU, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. V. Capacitatea de absorbţie, pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2-CaO-FeO, în stare lichidă la 1 500°C 37

ŞT. MANTEA, J. BUZINCU şi N. PETRESCU, Contribuţii la îmbunătăţirea tratamentului pirometalurgic al concentratelor plumboase 69

J. BUZINCU şi M. NICOLAID, Prezenţa germaniului în minereurile romîneşti 75

METALURGIA PULBERILOR

A. DOMŞA şi G. MÜLLER, Utilizarea foiţelor de arsură de la laminare pentru confecţionarea pieselor de maşini prin metalurgia pulberilor 79

A. DOMŞA, V. MOLDOVAN şi V. NICOLAE, Asupra utilizării lubrifianţilor la presarea pulberilor metalice 87

ALEXANDRU DOMŞA şi HORIA COLAN, Cîteva dintre problemele studiului metalografic al pieselor sinterizate din pulberi metalice 99

A. DOMŞA, G. MÜLLER, T. BERECZKI şi ŞT. KOVÁCS, Asupra folosirii încălzirilor prin curenţi de înaltă frecvenţă pentru sinterizarea pulberilor metalice şi în special a celor refractare 113

ELENA LĂBUŞCĂ şi NICOLAE LĂBUŞCĂ, Cercetări experimentale asupra proprietăţilor specifice ale materialelor dure mineralo-ceramice romîneşti pentru prelucrarea metalelor prin aşchiere 121

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

GH. VANCI şi GABRIELA MALTEZEANU, Contribuţii la valorificarea piritelor aurifere sărace din R.P.R. 137

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. I. Analiza termodiferenţială a transformărilor caolinitului şi cuarţului în timpul încălzirii 155

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Pag.

LUIGI DOBRESCU, Studiul termodinamic al acțiunii reactivilor în flotația minereurilor 171

DISCUȚII ȘI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE

T. DULĂMIȚĂ, Cu privire la ipotezele și la evoluția teoriei în problema structurii și proprietăților materialelor metalice 195

RECENZII ȘI INFORMAȚII 199

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИЗЫСКАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том II, № 1—2 1957

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

М. ПРОТОПОПЕСКУ, К вопросу у прочнения технического алюминия при холодном волочении 9

Л. СОФРОНИ, Влияние кремния на термическую обработку чугуна с шаровидным графитом 23

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Т. Т. НЕГРЕСКУ, Обессеривающая способность доменных шлаков. V. Способность шлаков системы SiO_2-CaO-FeO в жидком состоянии при 1 500° абсорбировать серу 37

Ш. МАНТЯ, Ж. БУЗИНКУ и Н. ПЕТРЕСКУ, К вопросу об улучшении пирометаллургической обработки свинцовых концентратов . . 69

Ж. БУЗИНКУ и М. НИКОЛАИД, Содержание германия в румынских рудах 75

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ДОМША и Г. МЮЛЛЕР, Использование окалины полученной при прокатке для изготовления машинных частей посредством порошковой металлургии 99

А. ДОМША, В. МОЛДОВАН и В. НИКОЛАЕ, О применении смазывающих веществ при прессовании металлических порошков . .

А. ДОМША и Х. КОЛАН, Некоторые проблемы металлургического исследования изделий, полученных спеканием металлических порошков . . . . . .

А. ДОМША, Г. МЮЛЛЕР, Т. БЕРЕЦКИ и Ш. КОВАЧ, Об использовании нагрева токами высокой частоты для спекания металлических в частности тугоплавких порошков 113

Е. ЛЭБУШКЭ и Н. ЛЭБУШКЭ, Экспериментальные исследования специфических свойств румынских твердых минералокерамических материалов для обработки металлов резанием 121

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. ВАНЧ и Г. МАЛТЕЗЯНУ, К вопросу об использовании бедных золотосодержащих пиритов в РНР 139

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

О. БОЛДЖИУ и А. ДУМИТРЕСКУ, К термическим исследованиям минералов в горных породах. I. Термодифференциальный анализ превращений каолинита и кравца при нагреве 155
Л. ДОБРЕСКУ, Термодинамическое исследование действия реактивов при флотации руд 171

ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ

Т. ДУЛАМИЦЭ, О гипотезах и о развитии теории структуры и свойств металлических материалов 195

РЕЦЕНЗИИ И ИНФОРМАЦИИ 199

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome II, n° 1—2 1957

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

MARIUS PROTOPOPESCU, Contribution à l'étude du durcissement de l'aluminium commercial étiré à froid 9

L. SOFRONI, Influence du silicium sur le traitement thermique de la fonte à graphite nodulaire 23

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau. V. Capacité d'absorption, pour le soufre, des laitiers du système SiO_2-CaO-FeO, à l'état liquide, à 1 500°C 37

ŞT. MANTEA, J. BUZINCU et N. PETRESCU, Contribution à l'amélioration du traitement pyrométallurgique des concentrés plombeux 69

J. BUZINCU et M. NICOLAID, La présence du germanium dans les minerais roumains 75

MÉTALLURGIE DES POUDRES

A. DOMŞA et G. MÜLLER, Emploi des battitures de laminoir pour la confection des pièces de machines par les méthodes de la métallurgie des poudres 79

A. DOMŞA, V. MOLDOVAN et V. NICOLAE, Sur l'emploi des lubrifiants au pressage des poudres métalliques 87

A. DOMŞA et HORIA COLAN, Quelques problèmes de l'étude métallographique des pièces frittées à partir de poudres métalliques 99

A. DOMŞA, G. MÜLLER, T. BERECZKI et ŞT. KOVÁCS, Sur l'utilisation du chauffage par courants à haute fréquence pour le frittage des poudres métalliques et, notamment, des poudres réfractaires. 113

ELENA LĂBUŞCĂ et NICOLAE LĂBUŞCĂ, Recherches expérimentales sur les propriétés spécifiques des matériaux durs minéralo-céramiques roumains destinés à l'usinage des métaux 121

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

GH. VANCI et GABRIELA MALTEZEANU, Contribution à la valorification des pyrites aurifères pauvres de la République Populaire Roumaine . . 137

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Page

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. I. Analyse thermodifférentielle des transformations de la kaolinite et du quartz pendant le chauffage 155

LUIGI DOBRESCU, Etude thermodynamique de l'action des réactifs dans la flottation des minerais 171

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

T. DULĂMIŢĂ, Au sujet des hypothèses et de l'évolution de la théorie en ce qui concerne la structure et les propriétés du matériel métallique 195

COMPTES RENDUS ET INFORMATIONS 199

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIE FIZICĂ

CONTRIBUŢII LA STUDIUL DURIFICĂRII ALUMINIULUI TEHNIC PRIN TREFILARE LA RECE *)

DE

MARIUS PROTOPOPESCU

Dezvoltarea industriei noastre electrotehnice şi electrificarea rurală ridică problema înlocuirii conductorilor de cupru prin conductori de aluminiu.

Realizarea unei conductibilităţi electrice optime ar necesita folosirea unui aluminiu de puritate cît mai avansată. În stadiul actual al tehnicii, prin topire zonară, se poate reduce conţinutul de impurităţi în aluminiul metalic, pînă la zecimi de miimi de procent [1], [2] şi [3]. Dificultăţi de ordin tehnologic fac însă, ca preţul de cost să crească aproape exponenţial cu gradul de rafinare. De aceea, în mod obişnuit, se foloseşte industrial un aluminiu de puritate 99,5...99,9%.

Deşi acest aluminiu tehnic are proprietăţi mecanice de rezistenţă destul de bune, datorite durificării introdusă în mod implicit prin prezenţa impurităţilor, totuşi nici caracteristicele lui — în stare recoaptă sau prelucrat la cald — nu sînt satisfăcătoare pentru destinaţia industrială.

În consecinţă, se pune problema durificării aluminiului de puritate tehnică, pentru a-l face să corespundă prescripţiilor de rezistenţă impuse conductorilor electrici, fără a-i modifica prea sensibil conductibilitatea.

Aşa cum decurge din însăşi tehnologia fabricării firelor şi cablurilor electrice, cel mai avantajos mod de durificare este deformarea plastică la rece. Pentru alegerea unei scheme tehnologice cît mai raţionale, se impune cunoaşterea modului cum variază proprietăţile electrice şi mecanice în timpul trefilării la rece.

---

*) Prezenta lucrare cuprinde o parte din rezultatele obţinute în cadrul tezei de disertaţie de candidat în ştiinţe tehnice, la Catedra de metalurgie fizică — Institutul politehnic Bucureşti. Conducător ştiinţific acad. Traian Negrescu.

În acest sens s-au efectuat o serie de cercetări experimentale pe aluminiu tehnic de diferite grade de puritate, în condițiile în care este prelucrat în două dintre uzinele dependente de Ministerul Industriei Grele.

Analizele chimice au dat valorile medii trecute în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Rezultatele analizelor chimice exprimate în % greutate pentru aluminiul tehnic de diferite grade de puritate

Element %	Al 1	Al 2	Al 3
Siliciu	0,04	0,09	0,18
Fier	0,05	0,11	0,17
Cupru	0,012	0,012	0,042
Magneziu	—	0,006	0,018
Zinc	0,005	0,025	0,028
Mangan	urme	urme	0,012
Aluminiu prin diferență	99,893	99,748	99,550

Condițiile de prelucrare au fost următoarele :

— laminare la cald (450°C) pînă la un diametru de 10...12,5 mm,
— trefilare la rece prin filieră rotundă pînă la diferite diametre, fără recoaceri între operații

Probele, provenite din colaci, au fost îndreptate și debitate în bare de 800...1000 mm lungime, din care s-au confecționat epruvete pentru determinările de rezistivitate electrică și caracteristici mecanice.

Măsurarea rezistenței electrice s-a efectuat cu un complex de măsuri electrice, tip „Norma-Wien", la Institutul metrologic central, în montaj de punte dublă cu 5 decade și cu o eroare de construcție de 0,02%.

S-a lucrat într-o încăpere termostatată la + 20°C, cu un curent de alimentare de 3 A și distanța între cuțite 0,700m. Înaintea fiecărei determinări probele respective erau degresate și decapate cu soluție alcalină, spălate cu soluție 10% HNO_3, apă distilată și alcool și uscate în curent de aer.

Caracteristicile mecanice au fost determinate cu ajutorul unei mașini de încercări, de construcție Schopper-Leipzig, 1954; cu înregistrarea grafică a diagramei și la o viteză de întindere de 6 mm/min. Încercările au fost efectuate conform prescripțiilor din STAS 200 — 52 și STAS 889 — 49.

Pe baza determinărilor experimentale, s-au alcătuit tablourile reprezentative nr. 2, 3 și 4 și s-au trasat diagramele din figurile 1, 2, 3 și 4. Aceste diagrame redau modul de variație al rezistivității electrice ($\rho_{20°C}$ $\Omega.mm^2/m$) și al principalelor caracteristici mecanice de rezistență (σ_r și $\sigma_{0,2}$) și plasticitate (δ% și ψ%) ale aluminiului tehnic de titlu 99,9, 99,75 și 99,55% în funcție de gradul de reducere al secțiunii (ΔS%) prin trefilare la rece.

Tabloul nr. 2

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice şi mecanice ale aluminiului 99,9% în funcţie de gradul de reducere al secţiunii

Proba	Stare	Date tehnologice			Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice			
		d_m	S_m	ΔS	$\rho_{20°C}$	$\Delta\rho$	Conductibilitate electrică	σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
		mm	mm²	%	Ωmm²/m	%	% din Cu	kg/mm²	kg/mm²	%	%
A 1.0	recopt	10,80	91,60	0	0,02731	0,00	63,13	7,1	3,2	44	89
A 1.1	ecruisat	9,97	78,07	14,77	0,02754	0,84	62,60	8,0	4,5	18	87
A 1.2	,,	9,10	65,05	29,00	0,02778	1,72	62,07	9,2	6,1	8	85
A 1.3	,,	7,99	50,13	45,27	0,02807	2,78	61,42	10,6	8,3	6,5	81
A 1.4	,,	6,00	28,27	68,00	0,02845	4,17	60,60	13,1	10,9	5,5	75
A 1.5	,,	5,02	19,79	78,4	0,02854	4,50	60,41	14,4	11,9	4,5	71
A 1.6	,,	3,98	12,44	86,41	0,02834	3,77	60,83	14,9	12,2	4,2	64
A 1.7	,,	3,20	8,04	91,22	0,02814	3,04	61,27	15,0	12,4	2,5	63
A 1.8	,,	2,15	3,53	96,15	0,02788	2,08	61,84	15,1	12,5	2,5	62

Tabloul nr. 3

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice şi mecanice ale aluminiului 99,75% în funcţie de gradul de reducere al secţiunii

Proba	Stare	Date tehnologice			Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice			
		d_m	S_m	ΔS	$\rho_{20°C}$	$\Delta\rho$	Conductibilitate electrică	σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
		mm	mm²	%	Ωmm²/m	%	% din Cu	kg/mm²	kg/mm²	%	%
A 2.0	laminat la cald	9,65	73,13	0	0,02820	0,00	61,14	8,2	4,8	39	86
A 2.1	ecruisat	8,43	55,81	23,68	0,02837	0,60	60,77	9,8	6,8	11	83
A 2.2	,,	7,45	43,56	40,39	0,02847	0,95	60,56	10,8	8,7	8	80
A 2.3	,,	6,00	28,27	61,34	0,02862	1,49	60,24	12,8	11,3	6	75
A 2.4	,,	5,05	20,02	72,62	0,02868	1,70	60,11	14,8	12,9	5,5	69
A 2.5	,,	4,06	12,94	83,30	0,02861	1,45	60,26	16,0	13,8	4,5	65
A 2.6	,,	3,20	8,04	89,00	0,02852	1,13	60,45	16,4	14,3	3,75	62
A 2.7	,,	2,68	5,64	92,29	0,02844	0,85	60,62	16,8	14,6	3	60
A 2.8	,,	2,14	3,59	95,09	0,02836	0,57	60,78	16,9	14,8	2,75	59
A 2.9	,,	1,80	2,54	96,52	0,02833	0,46	60,86	17,0	—	2,5	—

Tabloul nr. 4

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice şi mecanice ale aluminiului 99,55% în funcţie de gradul de reducere al secţiunii

Proba	Stare	Date tehnologice			Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice			
		d_m	S_m	ΔS	$\rho_{20°C}$	$\Delta\rho$	Conductibilitate electrică	σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
		mm	mm²	%	Ω mm²/m	%	% din Cu	kg/mm²	kg/mm²	%	%
A 3.0	laminat la cald	12,50	122,71	0	0,02835	0,00	60,81	8,4	5,0	38	83
A 3.1	ecruisat	8,00	50,26	59,68	0,02872	1,30	60,03	10,9	10,1	12	77
A 3.2	,,	6,85	36,85	69,53	0,02885	1,76	59,76	13,4	12,3	5,5	72
A 3.3	,,	5,90	27,33	77,64	0,02863	0,98	60,22	14,9	13,6	4,5	65
A 3.4	,,	4,85	18,47	84,95	0,02845	0,53	60,60	16,0	14,1	4,0	63
A 3.5	,,	4,60	16,61	86,46	0,02837	0,07	60,77	16,2	14,2	3,8	61
A 3.6	,,	3,16	7,84	93,61	0,02828	−0,24	60,96	17,1	14,8	3,5	59

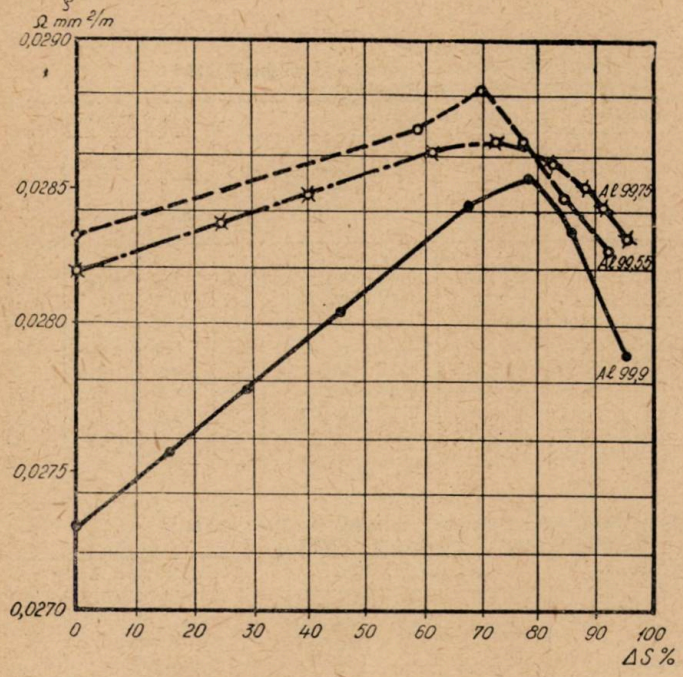


Fig. 1. — Variaţia rezistivităţii electrice ($\rho_{20°C}$ $\Omega mm^2/m$) în funcţie de gradul de deformare (ΔS %) pentru aluminiul tehnic de diferite grade de puritate, trefilat la rece.

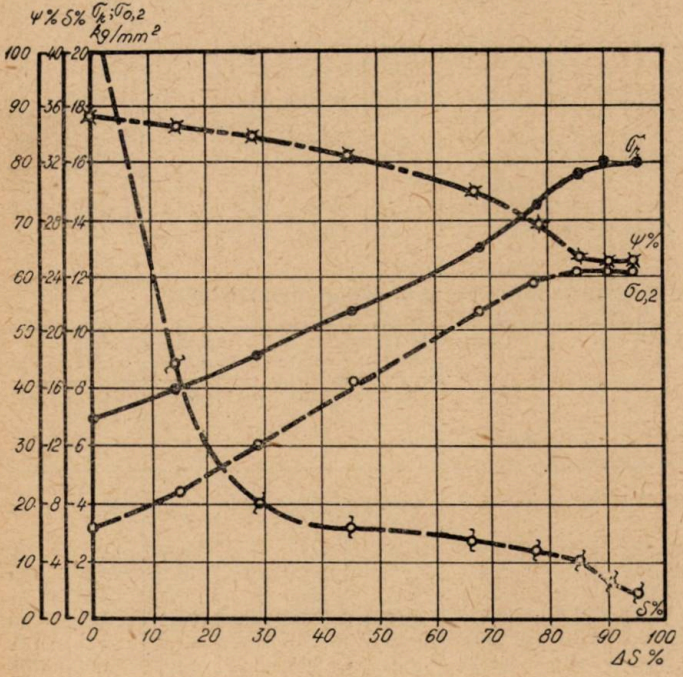


Fig. 2. — Variaţia caracteristicilor mecanice de rezistenţă (σ_r şi $\sigma_{0.2}$ kg/mm²) şi de plasticitate (δ % şi ψ %), în funcţie de gradul de deformare (ΔS %) pentru aluminiul 99 % trefilat la rece.

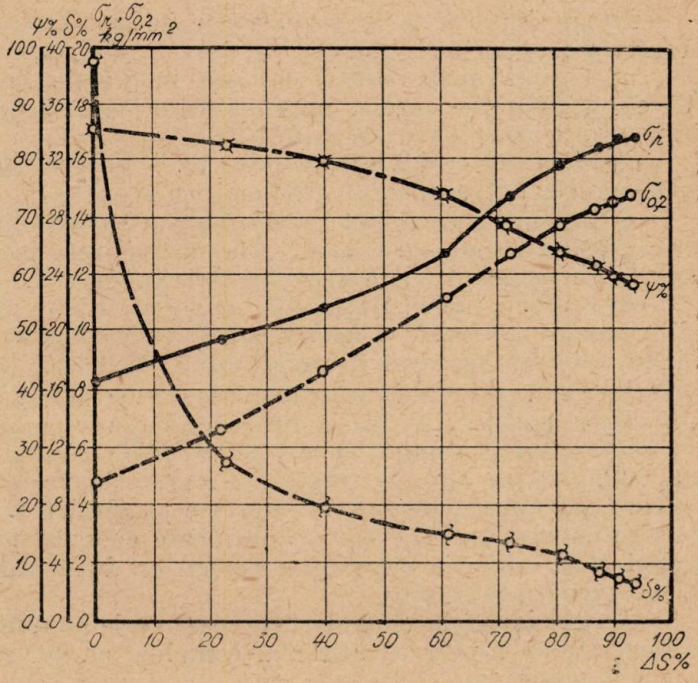


Fig. 3. — Variația caracteristicilor mecanice de rezistență (σ_r și $\sigma_{0.2}$ kg/mm²)și de plasticitate (δ % și ψ %) în funcție de gradul de deformare (ΔS %) pentru aluminiul 99,75 %, trefilat la rece.

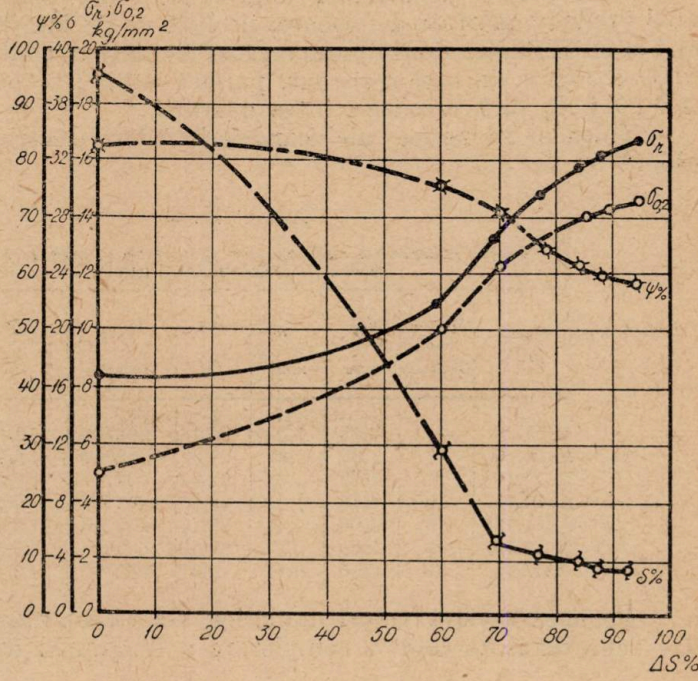


Fig. 4. — Variația caracteristicilor mecanice de rezistență (σ_r și $\sigma_{0.2}$ kg/mm²) și de plasticitate (δ % și ψ %) în funcție de gradul de deformare (ΔS %) pentru aluminiul 99.55 % trefilat la rece.

După aspectul acestor diagrame se pot face direct următoarele observații:

a) Variația rezistivității electrice, în funcție de gradul de reducere al secțiunii, descrie o curbă continuă, care prezintă un maximum, pentru grade de deformare de peste 70%.

b) Maximul curbei este cu atît mai deplasat spre gradele mari de deformare cu cît aluminiul este mai pur.

c) Ramura ascendentă a curbei are o variație liniară și o pantă cu atît mai lină cu cît conținutul în impurități este mai mare, în timp ce ramura descendentă scade aproximativ exponențial.

d) Curbele de variație ale caracteristicilor mecanice prezintă o inflexiune pentru unul și același grad de deformare „critic", la care se atinge valoarea maximă a rezistivității electrice. Aceasta sugerează o corelație între proprietățile mecanice și cele electrice, care s-ar putea traduce matematic prin relația dintre o funcție și derivata ei.

e) Faptul că ramura curbei de variație a limitei de curgere tehnică ($\sigma_{0,2}$ kg/mm^2) se apropie treptat de curba de variație a rezistenței la rupere (σ_r kg/mm^2), denotă o îngustare progresivă a domeniului plastic. Cu alte cuvinte, se realizează o durificare energică prin ecruisaj pînă la același grad critic de deformare, pentru ca după aceea cele două curbe să se îndepărteze relativ.

Astfel rezultă în mod clar, că fenomenele de durificare prin trefilare la rece, au un aspect cu atît mai complex, cu cît gradul de deformare este mai puternic.

Pentru a se urmări mai detaliat scăderea rezistivității electrice în cazul gradelor mari de deformare, probele de Al 99,9%, trefilate în uzină pînă la un diametru de 2,15 mm au fost trefilate în continuare în laborator, printr-o filieră de oțel rezistent, perfect calibrată, pînă la un diametru de 0,50 mm, fără recoaceri între operații.

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice sînt înscrise în tabloul nr. 5.

Tabloul nr. 5

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice ale probelor de Al 99,9% trefilate la grade mari de deformare

Simbol probă	Orificiul de trefilare	d_m mm	S_m mm^2	ΔS %	$\rho_{20°C}$ Ωmm^2/m	$\Delta\rho$ %	Conductibilitate electrică % Cu
A 11. 8	—	2,15	3,53	96,15	0,02788	+2,08	61,84
A 11. 9	3	1,85	2,68	97,0	0,02764	+1,20	62,37
A 11.10	7	1,52	1,81	98,02	0,02747	+0,58	62,76
A 11.11	13	1,15	1,03	98,87	0,02719	−0,44	63,40
A 11.12	16	1,00	0,78	99,14	0,02708	−0,84	63,67
A 11.13	25	0,69	0,37	99,59	0,02693	−1,38	64,02
A 11.14	30	0,50	0,19	99,87	0,02657	−2,71	64,88

Pe baza acestor valori numerice, s-a trasat diagrama din figura 5, care reprezintă de fapt o completare a diagramei din figura 1, pentru

Al 99,9% la grade de deformare peste 90%, însă la o scară de zece ori mai extinsă.

Se remarcă aspectul exponențial al curbei de descreștere a rezistivității electrice și se observă că pentru grade de deformare peste 98%

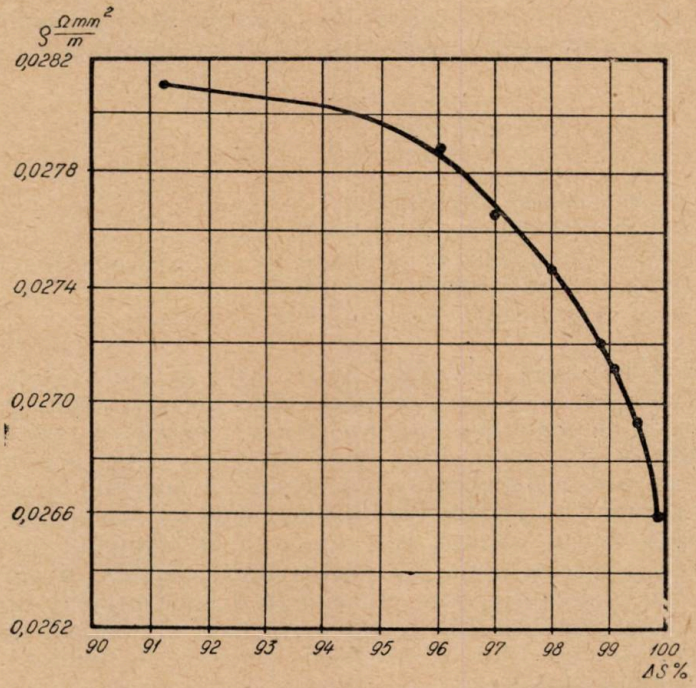


Fig. 5. — Variația rezistivității electrice ($\rho_{20°C}$ Ω mm²/m) în funcție de gradul de reducere al secțiunii ($\Delta S\%$) pentru aluminiul 99,9%, trefilat la grade de deformare peste 90%.

valoarea rezistivității electrice scade sub valoarea inițială. Pentru un grad de deformare de 99,87% ajunge la $\rho_{20°C} = 0{,}02657$ Ω mm²/m, cifră apropiată de cea citată în literatură [4] [5] și [6] pentru aluminiul suprarafinat de 99,997% cu $\rho_{20°C} = 0{,}02620$ Ωmm²/m.

Interpretarea fenomenelor observate

Concepțiile moderne din fizica corpurilor solide, consideră că toate proprietățile fizico-mecanice ale materialelor metalice sînt expresii ale cristalinității lor și decurg din interacțiunile dintre electronii și nucleele care formează acest sistem material.

Conductibilitatea electrică este un fenomen cinetic, legat direct de spectrul energetic și de mobilitatea electronilor „colectivizați" în interiorul rețelei cristaline [7]. Caracteristicile mecanice sînt condiționate de forțele

de coeziune dintre particule, exprimate prin „rigiditatea" rețelei [8]. Cum valorile lor variază în funcție de gradul de deformare, înseamnează că deformarea plastică modifică energia internă a agregatului policristalin.

Teoria electronică a metalelor, în forma ei clasică [9], asimila comportarea electronilor în rețeaua cristalină, cu aceea a unui „gaz de electroni liberi". Făcîndu-se uz de noțiunea de „parcurs liber mijlociu", împrumutată din teoria cinetică a gazelor, rezistivitatea electrică era exprimată prin relația

$$\rho = \frac{1}{\varkappa} = \frac{m \cdot \bar{u}}{N \cdot e^2 \cdot \Delta l},$$

în care m = masa electronului,
u = viteza medie a electronilor,
N = numărul de electroni de conductibilitate,
e = sarcina electrică unitară,
Δl = parcursul liber mijlociu.

Teoria electronică modernă, făcînd apel la concepțiile mecanicii cuantice, stabilește că o rețea cristalină fără defecte, a unui monocristal metalic pur, la temperatura de zero absolut, posedă o conductibilitate electrică infinită și o plasticitate perfectă [10]. Deși aceste condiții-limită nu au fost încă realizate experimental, în sprijinul teoriei pledează numeroase argumente, printre care și fenomenul de supraconductibilitate la temperaturi foarte scăzute, care apare și la aluminiul metalic [11].

Valorile numerice finite, ale rezistivității electrice și ale celorlalte proprietăți fizico-mecanice, care se constată în mod practic, sînt datorite unor alterări ale metalicității. Aceste perturbații ale periodicității rețelei cristaline pot fi provocate de oscilațiile termice ale ionilor, dislocații, prezența atomilor străini etc.

Regula lui Mathiessen [12], care consideră că toți acești factori acționează independent, permite însumarea contribuțiilor lor

$$\rho = \rho_T + \rho_D + \rho_I,$$

în care s-a notat
ρ_T = contribuția agitației termice,
ρ_D = contribuția adusă de deformarea plastică,
ρ_I = contribuția datorită prezenței impurităților.

În condițiile experimentale, periodicitatea rețelei cristaline a probei de aluminiu este alterată prin oscilațiile termice ale ionilor (determinările s-au executat la 293°K); prin distorsiunile produse de prezența atomilor străini (impuritățile reținute în soluție solidă) și prin dislocațiile produse în prealabil prin deformarea plastică.

Pornind de la ipoteza valabilității regulei lui Mathiessen pentru aluminiul de puritate tehnică, se poate presupune că deoarece temperatura și conținutul în impurități nu variază în timpul experiențelor, ρ_T și ρ_I rămîn constante. Deci variația rezistivității electrice este datorită numai contribuției adusă de deformarea plastică, adică de termenul ρ_D.

S-a calculat astfel variația lui $\frac{\Delta\rho}{\rho}$, în funcție de gradul de deformare, găsindu-se o dependență liniară, valabilă pînă la o anumită valoare critică a gradului de deformare. Pentru aluminiul 99,9% s-a găsit astfel că $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ maxim $= 0{,}045$, adică 4,5%.

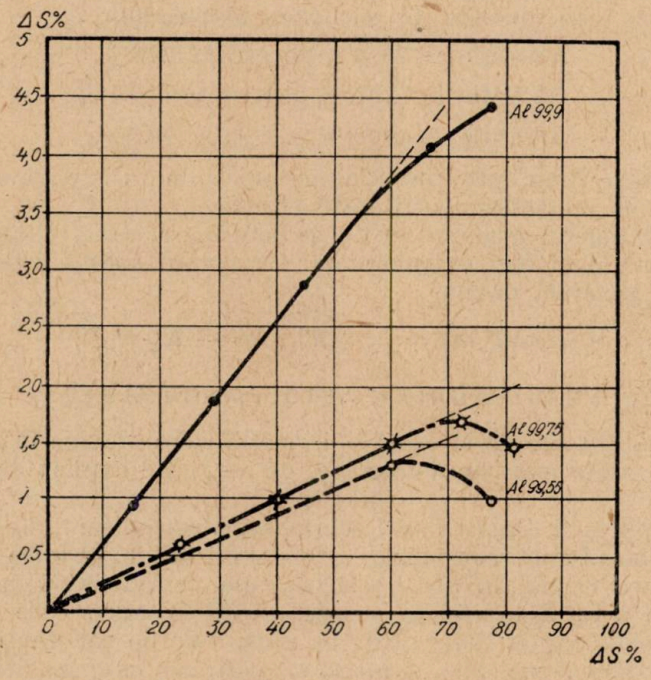


Fig. 6. — Variația raportului $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ în funcție de gradul de deformare ΔS %.

Expresia analitică a curbelor experimentale de variație a rezistivității electrice în funcție de gradul de reducere al secțiunii ($\Delta S\%$), cînd temperatura este menținută constantă, capătă forma

$$\rho(\Omega mm^2/m) = K_0 + K_1 \cdot \Delta S,$$

în care K_0 și K_1 sînt doi parametri care depind de gradul de puritate al aluminiului.

Constanta K_0 are dimensiunile unei rezistivități, adică $\Omega mm^2/m$, și reprezintă de fapt valoarea rezistivității electrice a materialului înainte de deformare (ρ_0) și este cu atît mai mare cu cît aluminiul este mai impur.

K_1 este un număr fără dimensiuni, care exprimă coeficientul unghiular al dreptei și este cu atît mai mic cu cît aluminiul este mai impur.

Pentru cazurile studiate s-au stabilit următoarele ecuații :

$$\rho(\Omega mm^2/m) = 0{,}02729 + 17 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta S \text{ pentru Al } 99{,}9\%,$$

$$\rho(\Omega mm^2/m) = 0{,}02820 + 7 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta S \text{ pentru Al } 99{,}75\%,$$

$$\rho(\Omega mm^2/m) = 0{,}02835 + 6{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta S \text{ pentru Al } 99{,}55\%.$$

Relațiile se verifică satisfăcător pînă la o valoare critică a gradului de deformare, care depinde de puritatea materialului.

$$\Delta S \text{ critic} = 78{,}4\% \text{ pentru Al } 99{,}9\%,$$

$$\Delta S \text{ critic} = 72{,}62\% \text{ pentru Al } 99{,}75\%,$$

$$\Delta S \text{ critic} = 69{,}53\% \text{ pentru Al } 99{,}55\%.$$

În același timp, proprietățile mecanice de rezistență cresc direct proporțional cu creșterea rezistivității electrice.

După atingerea gradului critic de deformare, rezistivitatea electrică scade conform unei legi exponențiale. Cu chipul acesta ecuația curbei, în forma ei generală devine

$$\rho(\Omega mm^2/m) = \rho_0 + K_1 \cdot \Delta S - K_2 \cdot e^{a \cdot \Delta S},$$

în care

$$K_2 = 2.10^{-5} \text{ și } 0{,}017 \leqslant a \leqslant 0{,}045 \text{ pentru Al } 99{,}9\%.$$

Această abatere de la legea liniarității, care devine foarte pronunțată pentru grade mari de deformare, nu se poate explica decît în două moduri :

— Ar putea fi datorită unei schimbări a mecanismului de deformare plastică, în sensul unei reorganizări a rețelei cristaline. În orice caz, aceasta ar putea duce numai la noi perturbări ale periodicității rețelei, adică la o creștere și nu la o scădere a rezistivității electrice, care cel mult nu ar mai respecta regula liniarității. În plus, valorile rezistenței la rupere ar trebui să devină mai mici și nu să crească, așa cum rezultă din determinările experimentale.

— Ar putea fi datorită unui factor nou, presupus inițial constant, dar care la grade mari de deformare începe să capete o acțiune preponderentă. Acest factor nou nu poate fi atribuit decît variației concentrației atomilor străini în rețeaua cristalină a aluminiului metalic. Astfel ρ_I nu mai rămîne constant ci dincolo de gradul critic de deformare există o interdependență între ρ_D și ρ_I, adică regula lui Mathiessen își restrînge valabilitatea.

Aluminiul tehnic conține ca principale impurități atomi de fier și siliciu, care au o solubilitate foarte redusă în soluția solidă cu baza de aluminiu și care pot forma compuși binari sau ternari, destul de stabili din punct de vedere termodinamic. Celelalte impurități, cum ar fi cuprul, zincul, magneziul nu sînt de luat în considerare, deoarece găsindu-se în cantități mult mai mici și avînd o solubilitate mai pronunțată, este de prevăzut că rămîn în soluția solidă.

Prezența fazelor intermediare se poate detecta și micrografic, cu aspect de formațiuni la limitele grăunților. În micrografia din figura 7

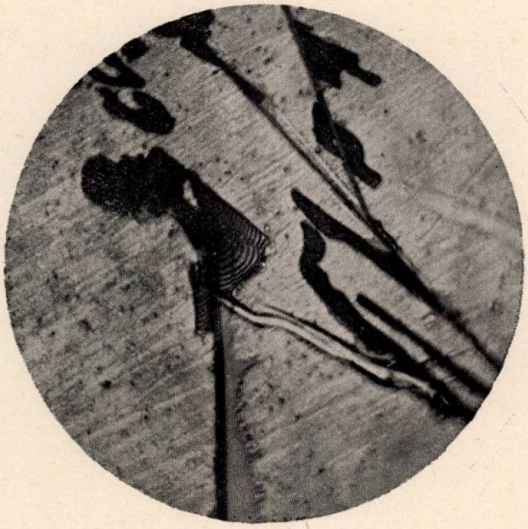


Fig. 7. — Micrografia unei probe din aluminiu tehnic.
Atac soluţie de HF, 0,5 % 1000 : 1

se pot observa distinct compușii de $FeAl_3$-acicular și α-Al-Fe-Si ($Al_{12}Fe_3Si$), precum și un eutectic lamelar, foarte fin, numai în anumite regiuni.

Aceste faze distincte, în masa granulară a aluminiului tehnic, nu epuizează întreaga cantitate de fier și în special pe cea de siliciu. O parte rămîne în soluție solidă, în stare suprasaturată, chiar dacă proba a fost răcită încet.

Deși în concentrații de ordinul sutimilor de procent, atomii străini reținuți în soluție solidă, avînd alte caracteristici structurale și dimensionale decît atomii de aluminiu, creează distorsiuni ale rețelei, care interferează cu dislocațiile produse prin deformarea plastică.

Rezistivitatea electrică fiind o caracteristică foarte sensibilă la modificările structurale, va fi influențată și de variația de solubilitate a atomilor în soluția solidă cu baza de aluminiu.

Este știut că, prin deformare plastică, numai cel mult 10—15% din lucrul mecanic cheltuit trece în energie de tensionare a rețelei (dislocații), restul transformîndu-se ireversibil în căldură [13]. Pe măsura creșterii gradului de ecruisaj, se micșorează cantitatea de lucru mecanic care trece în energie de tensiuni remanente. Pentru grade de deformare suficient de mari, durificarea prin ecruisaj, practic încetează. Această se traduce prin îngustarea progresivă a domeniului plastic. Totuși pentru un grad de deformare critic — probabil atunci cînd energia internă acumulată din lucrul mecanic de deformare devine egală cu energia de dizolvare a atomilor străini în stare de soluție solidă — are loc o *precipitare progresivă* a excesului de atomi străini.

Prin aceasta, soluția solidă devine mai pură, ceea ce face ca conductibilitatea ei electrică să crească. Totodată, se eliberează noi plane de alunecare, dintre cele care mai înainte erau blocate prin distorsiunile provocate de prezența atomilor străini și care acum pot permite noi dislocații. Acest fenomen apare marcat și pe curbele de variație ale proprietăților mecanice în special ale celor de plasticitate ($\delta\%$ și $\psi\%$)(fig. 2, 3 și 4).

În favoarea acestei ipoteze, se pot aduce numeroase argumente, între care :

Creșterea, în continuare, a caracteristicilor de rezistență, în timp ce rezistivitatea electrică scade, fenomen caracteristic precipitării de faze disperse.

Variația solubilității diferitelor elemente și în special a siliciului, prezente ca impurități, în aluminiul solid, indicate chiar de diagramele binare sau ternare respective.

Existența unei susceptibilități de călire a aluminiului de puritate tehnică, încălzit peste 400°C și răcit în aer prin reținerea unui exces de siliciu în soluție solidă suprasaturată.

Luarea în considerare a acestui nou fenomen, neremarcat pînă acum, în studiul durificării prin deformare plastică a aluminiului tehnic, este susceptibilă de a deschide largi perspective în următoarele domenii :

Interpretarea mecanismului de deformare plastică prin interacțiunea dintre dislocații și distorsiunile suferite de rețeaua cristalină de pe urma prezenței atomilor străini.

Raționalizarea proceselor tehnologice de durificare la grade mari de deformare, ținîndu-se seama și de puritatea aluminiului.

Probabilitatea de a se descoperi un nou procedeu de purificare a aluminiului, prin asocierea optimă a unor deformări puternice, cu recristalizări la temperaturi joase.

Laboratorul de metalurgie
al Institutului politehnic, București

К ВОПРОСУ УПРОЧНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ХОЛОДНОМ ВОЛОЧЕНИИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В работе резюмируется первая часть диссертации автора на соискание ученой степени кандидата технических наук. Изучалось упрочнение алюминия, употребляемого для производства электрических проводников, с точки зрения изменения электрических и механических характеристик в зависимости от степени деформации при холодном волочении.

Экспериментальные данные показывают, что электрическое сопротивление изменяется по непрерывной кривой с максимумом при «критической» степени деформации. Критическая точка зависит от степени чистоты алюминия. Выводы были проверены на алюминии чистоты 99,9%, 99,75% и 99,55%. Вначале восходящая ветвь кривой идет по прямой, а после достижения «критической» точки кривая спускается, имея экспоненциальный вид.

Основываясь на некоторых концепциях электронной теории и в особенности на правиле Матиссена, автор установил, что общее уравнение, которое выражает изменение электрического сопротивления ($\rho\ \Omega\ мм^2/м$) в зависимости от степени деформации ($\Delta S\%$) имеет следующий вид:

$$\rho = \rho_0 + K_1 \cdot \Delta S - K_2 e^{a \cdot \Delta S}.$$

Значения постоянных были вычислены посредством обработки экспериментальных данных.

Необходимо подчеркнуть, что и кривые изменений механических характеристик (σ_2, $\sigma_{0.2}$, $\delta^0/_0$ и $\psi^0/_0$) имеют точку перегиба при той же критической степени деформации, соответствующей максимуму сопротивления.

Автор высказывает гипотезу, что после критической степени деформации имеет место новое явление. Речь идет о взаимном влиянии наклепа, обусловленного пластической деформацией, и постепенного выпадения примесей (в особенности кремния), находящихся в твердом растворе на основе алюминия. Эти соображения могут открыть инте-

ресные перспективы для объяснения механизма пластической деформации металлов, имея в виду взаимодействие между дислокациями и посторонними атомами.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Зависимость электрического сопротивления ($\rho_{20°C}$ Ω мм²/м), от степени деформации ($\Delta S^0/_0$), технического алюминия различной чистоты, при холодном волочении.

Рис. 2. — Зависимость механических характеристик сопротивления (σ_r и $\sigma_{0.2}$ кг/мм²) и пластичности ($\delta^0/_0$ и $\psi^0/_0$) от степени деформации ($\Delta S^0/_0$) алюминия чистоты 99,9% при холодном волочении.

Рис. 3. — Зависимость механических характеристик сопротивления (σ_r и $\sigma_{0.2}$ кг/мм²) и пластичности ($\delta^0/_0$ и $\psi^0/_0$) от степени деформации ($\Delta S^0/_0$) для алюминия чистоты 99,75% при холодном волочении.

Рис. 4. — Зависимость механических характеристик сопротивления (σ_r и $\sigma_{0.2}$ кг/мм²) и пластичности ($\delta^0/_0$ и $\psi^0/_0$) от степени деформации ($\Delta S^0/_0$) для алюминия чистоты 99,55% при холодном волочении.

Рис. 5. — Зависимость электрического сопротивления ($\rho_{20°C}$ Ω мм²/м) от степени обжатия ($\Delta S^0/_0$) алюминия чистоты 99,9% при волочении до степени деформации свыше 90%.

Рис. 6. — Зависимость отношения $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ от степени деформации $\Delta S^0/_0$.

Рис. 7. — Микрография шлифа технического алюминия. Протравлено 0,5% раствором HF. × 1000.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU DURCISSEMENT DE L'ALUMINIUM COMMERCIAL ÉTIRÉ À FROID

(RÉSUMÉ)

L'exposé ci-dessus résume la première partie d'une thèse de dissertation, présentée par l'auteur en vue d'obtenir le titre de «candidat» ès sciences techniques. Il a étudié le durcissement progressif de l'aluminium, utilisé à la fabrication des conducteurs électriques, tant au point de vue de la variation de ses caractéristiques électriques et mécaniques, qu'en fonction du taux de déformation par tréfilage à froid.

Les déterminations expérimentales ont mis en évidence le fait que la variation de la résistivité électrique s'inscrit sur une courbe continue qui présente un maximum pour un degré «critique» de déformation. La position du point critique est fonction du degré de pureté de l'aluminium. L'auteur a vérifié ces conséquences sur de l'aluminium d'une pureté de 99,9%, 99,75% et 99,55%. Au début, la partie ascendante de la courbe offre une variation linéaire ; mais dès qu'elle atteint le point «critique», elle retombe à l'allure exponentielle.

S'étayant de quelques renseignements de la théorie électronique des métaux, et notamment de la règle de Mathiessen, l'auteur a établi que l'équation générale du mode de variation de la résistivité ($\rho\,\Omega mm^2/m$), en fonction du taux de déformation, prend la forme :

$$\rho = \rho_0 + K_1 \cdot \Delta S - K_2 e^{a\Delta S}.$$

Les valeurs des constantes ont été calculées à partir des données expérimentales.

Il est intéressant de noter que les courbes de variation des caractéristiques mécaniques (σ_r, $\sigma_{0,2}$; δ% et ψ%) présentent un point d'inflexion au même taux critique, qui correspond au maximum de la résistivité.

L'auteur suppose qu'au delà du taux critique, il y a intervention du phénomène de «vieillissement par écrouissage» (*strain-ageing*). Il s'agirait d'une superposition d'effets entre l'écrouissage produit par la déformation plastique et la précipitation progressive des impuretés (notamment celle du silicium) retenues dans la solution solide à base d'aluminium. Ces considérations sont susceptibles d'ouvrir d'intéressantes perspectives pour l'interprétation du mécanisme de la déformation plastique des métaux, en tenant compte de l'action des atomes étrangers.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la résistivité électrique (ρ_{20}°C $\Omega mm^2/m$)en fonction du degré de déformation (ΔS %) pour l'aluminium technique à divers degrés de pureté, tréfilé à froid).

Fig. 2. — Variation des caractéristiques mécaniques de résistence (σ_r et $\sigma_{0,2}$ kg/mm²) et de plasticité (δ % et ψ %), en fonction du degré de déformation (ΔS %) pour l'aluminium à 99,9 %, tréfilé à froid.

Fig. 3. — Variation des caractéristiques mécaniques de résistance (σ_r et $\sigma_{0,2}$ kg/mm²) et de plasticité (δ % et ψ %), en fonction du degré de déformation (ΔS %) pour l'aluminium à 99,75 %, tréfilé à froid.

Fig. 4. — Variation des caractéristiques mécaniques de résistence (σ_r et $\sigma_{0,2}$ kg/mm²) et de plasticité (δ % et ψ %), en fonction du degré de déformation (ΔS %) pour l'aluminium à 99,55 %, tréfilé à froid.

Fig.5. — Variation de la résistivité électrique (ρ_{20}°C $\Omega mm^2/m$) en fonction du degré de réduction de la section (ΔS %), pour l'aluminium à 99,9 %, tréfilé à des degrés de déformation dépassant 90 %.

Fig. 6. — Variation du rapport $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ en fonction du degré de déformation ΔS %.

Fig. 7. — Micrographie d'un echantillon d'aluminium technique. Attaque par une solution de HF à 0,5 %. × 1000.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Chaudron, *Congrès International de l'Aluminium*. Paris, 1954, t. I, p. 179.
2. F. Montariol et al., C. R. Acad. Sci. Paris, 1954, nr. 7, p. 815.
3. D. Altenpohl, Zeit. für Metallkunde, 1955, nr. 8, p. 535.
4. A. S. Zaimovski, *Metale şi aliaje electrotehnice*. Ed. energetică de stat, Bucureşti, 1954, p. 247.
5. G. G. Gauthier, Journ. Inst. of Metals, 1936, nr. 2, p, 129.
6. C. S. Taylor a. al., Metals and Alloys, 1938, nr. 9, p. 189.
7. S. V. Vonsovski, Uspehi fiziceskih nauk, 1952, nr. 3, p. 289.
8. B. M. Rovinskii, Izv. Akad. Nauk. SSSR, OTN, 1956, nr. 9, p. 55.
9. Fr. Seitz, *The Physics of Metals*. NewYork, 1943.
10. V. Sergiescu, *Introducere în fizica solidului*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.
11. Fr. Seitz, *Théorie moderne des solides*. Paris, 1949.
12. N. F. Mott, a. H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford, 1936.
13. N. S. Fastov, *Problemî metallovedeniia i fiziki metallov*. Moscova, 1955. p. 377.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIE FIZICĂ

INFLUENŢA SILICIULUI ASUPRA TRATAMENTULUI TERMIC AL FONTEI CU GRAFIT NODULAR*)

DE

L. SOFRONI

La tratarea termică a fontei cenuşii, forma şi repartiţia grafitului lamelar nu se schimbă într-o măsură însemnată şi, din acest motiv, tratamentul termic al fontei cenuşii nu duce la îmbunătăţiri radicale ale proprietăţilor mecanice în afară de duritate şi în special ale proprietăţilor plastice. De aceea tratarea termică a acestei fonte este limitată.

După cum se ştie, în cazul fontei cu grafit nodular, proprietăţile mecanice (rezistenţa şi plasticitatea), spre deosebire de fonta cenuşie, sînt determinate într-o măsură mai mare de masa metalică de bază şi într-una mai mică de dimensiunile, repartizarea şi cantitatea nodulelor de grafit. De aceea regimurile de tratament termic, care permit să se schimbe structura masei metalice de bază, sînt foarte eficace pentru piesele turnate din fontă cu grafit nodular, deoarece în felul acesta se măresc considerabil proprietăţile mecanice şi de exploatare ale acestei fonte. După cum arată practica din uzină, tratarea fontei cu grafit nodular, ca şi a oţelului, este aproape întotdeauna un element obligatoriu în tehnologia de obţinere a pieselor turnate de înaltă calitate.

În mod principial, pentru fonta cu grafit nodular pot fi folosite toate regimurile de tratament termic existente la oţelul carbon obişnuit. Cu toate acestea, compoziţia chimică mult mai complicată a fontelor şi prezenţa în ea a componenţilor : eutecticul fosforos, cementita eutectică, incluziunile de grafit etc., care lipsesc în oţel, impun cercetări suplimentare pentru clarificarea regimurilor, care să asigure pieselor turnate din fontă structura şi proprietăţile optime.

---

*) Lucrările experimentale au fost efectuate sub conducerea şi cu ajutorul prof. dr. în şt. tehn. K. I. Vaşcenko şi a docentului, cand. şt. tehn. V. G. Permiakov la Institutul politehnic din Kiev.

Calitativ tratamentul termic, transformările fazice și structurale ale fontei cu grafit nodular sînt analoge acelora ale fontei cenușii. Diferențele sînt legate în primul rînd de forma nodulară a grafitului și de conținutul ridicat de siliciu, care micșorează stabilitatea cementitei.

Conținutul ridicat de siliciu din fontele cu grafit nodular se recomandă în practică în vederea obținerii unor piese sănătoase, deoarece o dată cu creșterea conținutului acestuia, se micșorează tendința de formare a retasurilor și crăpăturilor în piesele turnate [1], deși proprietățile plastice ale acestora se micșorează.

În această lucrare se arată influența siliciului asupra diferitelor transformări fazice care au loc la încălzirea și răcirea fontei cu grafit nodular(grafitizarea, descompunerea izotermică a austenitei subrăcite etc.) și se trag unele concluzii în ceea ce privește tratamentul termic al pieselor turnate din această fontă.

Grafitizarea cementitei eutectice și eutectoide. În cazul fontei cu grafit nodular, la studiul grafitizării în stare solidă trebuie să se țină seamă de influența magneziului asupra acestui proces. În această privință datele din literatură sînt contradictorii. Unii cercetători [2] consideră că magneziul atît în stare solidă cît și în stare lichidă, împiedică grafitizarea. N. G. Ghirșovici [3], [4], consideră că magneziul nu exercită nici o influență însemnată asupra vitezii de grafitizare a fontei în stare solidă. M. Zwicker [5], studiind influența magneziului asupra structurii unei fonte sintetice, constînd numai din fier și carbon, a observat că magneziul mărește viteza de grafitizare a fontei. Astfel de pildă, după o menținere de două ore la 1 050°C, în structura probelor de fontă netratată cu magneziu era încă prezentă o cantitate importantă de ledeburită, în timp ce la probele de fontă cu 0,06% Mg, era prezentă numai o cantitate foarte redusă de ledeburită, iar la probele cu 0,09% Mg, în condiții identice de menținere, ledeburita a lipsit complet. Plecînd de la aceste date Zwicker a ajuns la concluzia că viteza de descompunere a cementitei în fonta cu grafit nodular este mai mare decît la cea cenușie.

Date analoge s-au obținut și din următoarea experiență a noastră : fonta dintr-o oală a fost împărțită în două ; o parte a fost modificată cu magneziu pur, iar cealaltă a rămas nemodificată. Din ambele fonte au fost turnate probe cu diametrul de 15 și 25 mm, care, ulterior au fost supuse recoacerii la 900°C, timp de 30 minute, răcindu-se apoi la aer. Rezultatele acestei experiențe au arătat de asemenea că viteza de descompunere a cementitei din fontele cu grafit nodular este cu 15 — 20% mai mare decît la cele cenușii.

Accelerarea procesului de descompunere a cementitei în fonta tratată cu magneziu este legată probabil nu atît de influența magneziului asupra stabilității cementitei, cît de procesul de rafinare al matriței metalice, în urma tratării fontei cu magneziu. În afară de aceasta, magneziul înlesnește obținerea formei nodulare a grafitului și nu a carbonului de recoacere.

Cercetarea proceselor de grafitizare în funcție de temperatură și conținutul de siliciu a fost făcută la probe cu diametrul de 4,5 — 5 mm, corespunzătoare pieselor turnate cu pereții subțiri (exemplu — discuri

pentru pluguri de desmiriștit) și la probe cu diametrul de 15 — 18 mm corespunzătoare pieselor cu pereții mijlocii (exemplu — colții de grapă).

Procesul de grafitizare fiind însoțit de o mărime importantă a volumului specific s-a folosit pentru cercetarea acestuia metoda dilatometrică. S-a lucrat cu un dilatometru diferențial optic, cu mărirea de 250 de ori și un dilatometru vertical optic, cu mărirea 5 800 de ori. La primul dilatometru s-au folosit probe cu lungimea de 50 mm și diametrul de 4,5 — 5 mm, turnate în forme uscate, iar pentru dilatometrul vertical, cu o sensibilitate mărită, s-au folosit probe cu o lungime de 15 mm și diametrul de 4,5 — 5 mm. S-au studiat fonte cu un conținut de carbon în limitele de 3,20 — 3,30% și cu un conținut variabil de siliciu, variind între 1,0 și 3,3%. Compoziția fontelor studiate este arătată în tabloul nr. 1. Structura inițială a probelor a constat din cementită eutectică, perlită și o cantitate mică de grafit.

Tabloul nr. 1

Compoziția chimică în %					
C	Si	Mn	P	S	Mg
3,3	1,0	0,50	0,27	0,020	0,050
3,3	1,5	0,50	0,20	0,020	0,047
3,3	2,0	0,55	0,27	0,009	0,055
3,2	2,7	0,61	0,22	0,013	0,058
3,2	3,3	0,52	0,26	0,009	0,048

Grafitizarea cementitei eutectice s-a cercetat la temperaturile de 850, 900 și 920°C în condiții izoterme. Terminarea procesului de grafitizare s-a considerat în momentul încetării dilatării probelor în timpul menținerii. Pe baza rezultatelor obținute s-au construit curbele în coordonate *dilatarea probei - timp*, care au fost apoi reconstruite sub formă de curbe *procentul de grafitizare - timp*.

În figura 1 este arătată influența temperaturii și a timpului de menținere asupra descompunerii cementitei eutectice pentru două fonte cu conținutul în siliciu de 1% (fig. 1 *a*) și 3,3% (fig. 1 *b*) (fontele 1 și 5, tabloul nr. 1). După cum se vede o dată cu mărirea temperaturii de recoacere, timpul de descompunere a cementitei se scurtează brusc. La fontele cu 1% siliciu descompunerea la temperatura de 920°C a fost completă după 40 minute, adică de patru ori mai repede decît la 850°C, iar pentru fonta cu 3,3% siliciu — după 5 minute, adică de peste cinci ori mai repede decît la 850°C.

La descompunerea cementitei în fonta cu grafit nodular, ca și la recoacerea fontei maleabile, în perioada inițială de incubație viteza de descompunere este foarte mică. După aceasta se remarcă o perioadă cu o viteză mică de grafitizare, care, în cazul menținerii izoterme la 920°C ocupă 25—20% din timpul necesar grafitizării complete ; urmează perioada cu viteză mare de grafitizare, care constituie 30% din timpul întregii menținere izoterme, și cînd se descompune partea cea mai importantă a cementitei (70%) și în sfîrșit, perioada de încetinire a vitezii de grafitizare, cînd pentru cele 10% de cementită rămasă, timpul necesar a fost

de 40% din timpul total. Acest mers al procesului de grafitizare este caracteristic în cazul menținerii izoterme pentru toate temperaturile.

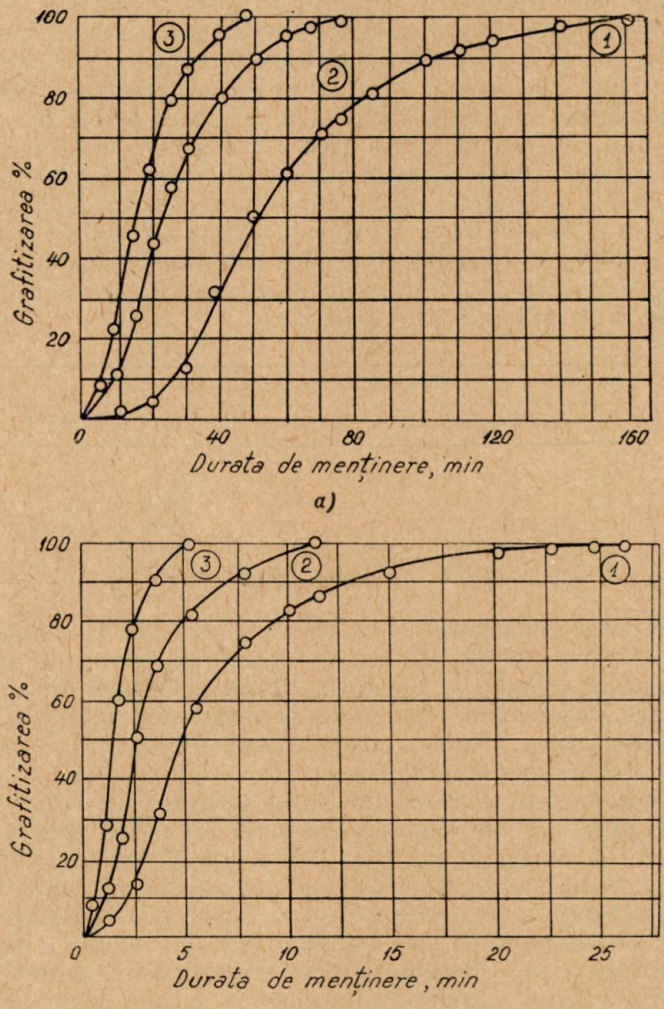


Fig. 1. — Cinetica grafitizării fontei cu :
a) 1% Si; *b*) — 3,3% Si.
Temperatura de recoacere : 1—850° ; 2—900° ; 3—920°.

Studiul procesului de grafitizare cu ajutorul microstructurilor (la probele cu diametrul de 18 mm) confirmă cele constatate mai sus.

Siliciul exercită o influență importantă asupra vitezei de descompunere a cementitei eutectice (fig. 2). Influența siliciului se manifestă mai ales la temperaturile joase de recoacere. În acest caz creșterea conținutului de siliciu de la 1,0 la 3,3% accelerează procesul de grafitizare de 6-8 ori.

Studiul grafitizării cementitei eutectoide s-a făcut deasemenea prin metoda dilatometrică. În acest scop probele dilatometrice au fost în prealabil recoapte pentru grafitizare la temperatura de 850, 900 și 950°C, iar apoi răcită la aer pentru a se obține o structură perlitică a masei metalice de bază. Descompunerea cementitei eutectoide se produce la o temperatură A_1. De aceea, după recoacerea arătată probele au fost menținute în dilatometru la 700 și 720°C pînă la terminarea dilatării. S-a constatat că grafitizarea cementitei eutectoide în fontele cercetate decurge foarte energic și la temperatura 700-720°C, durează aproximativ 18 și 10 minute pentru probele cu 1% siliciu și respectiv 3,3% siliciu (fig. 3). Practic grafitizarea cementitei eutectoide are loc aproape complet la răcirea probelor, odată cu cuptorul după grafitizarea prealabilă a cementitei eutectice.

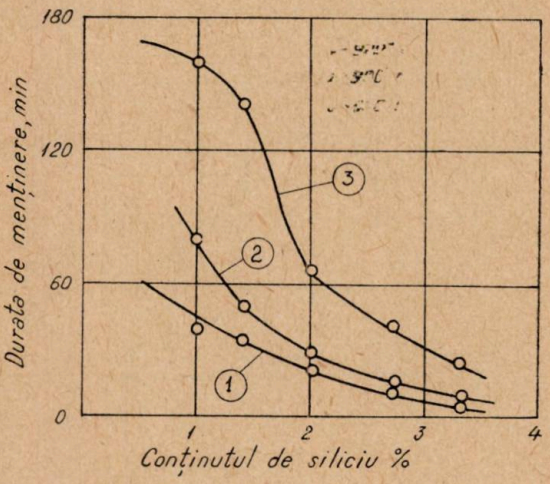


Fig. 2. — Influența siliciului asupra descompunerii cementitei eutectice.
Temperatura de recoacere: 1 — 850°C; 2 — 900°C; 3 — 920°C.

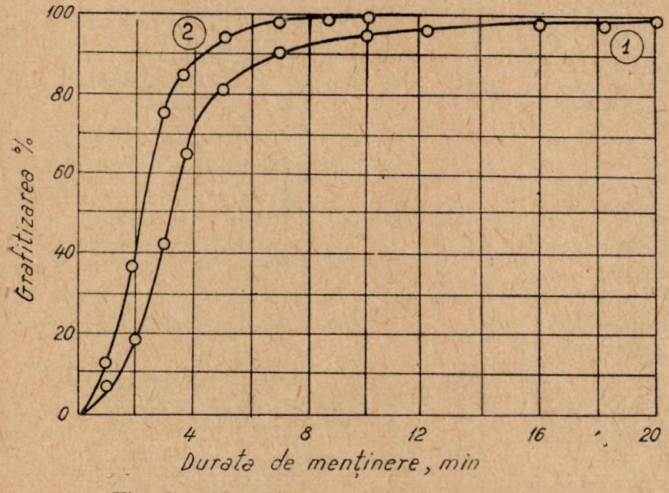


Fig. 3. — Grafitizarea cementitei eutectoide.
Temperatura de recoacere: 1— 700°C; 2—720°.

Descompunerea izotermă a austenitei. Cinetica de descompunere a austenitei subrăcite în fontele cu grafit nodular este încă insuficient studiată și mai ales la fontele cu conținut de siliciu mai mare de 2,5%; acest lucru are mare importanță întrucît cunoașterea acesteia permite alegerea justă a regimurilor de recoacere și călire a fontei cu grafit nodular obișnuite (cu conținut de siliciu ridicat) în vederea obținerii structurii și proprietăților necesare.

Studiul descompunerii izoterme a austenitei subrăcite s-a efectuat cu ajutorul metodei magnetice la un magnetometru de tipul Steinberg,

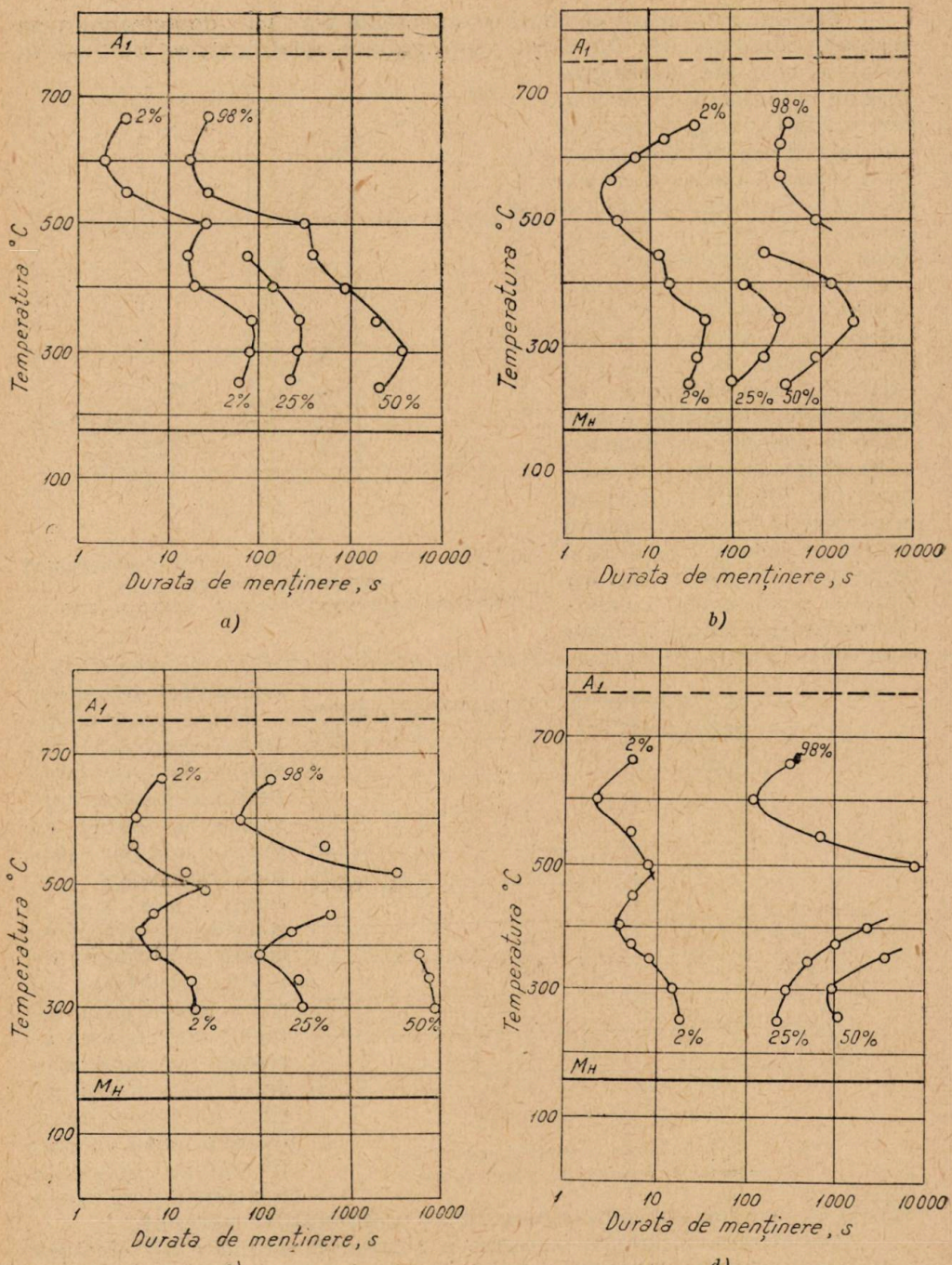


Fig. 4. — Curbele cinetice ale descompunerii izoterme a austenitei :
a) 2,13% Si ; *b)* 2,68% Si ; *c)* 2,97% Si ; *d)* 4,03% Si.

cu un cîmp de 3 500 oerstedt. S-au folosit probe cilindrice cu diametrul de 3,5 mm prelucrate din bare turnate cu diametrul de 5 și 16 mm, după o recoacere grafitizantă urmată de o răcire la aer. Structura inițială a tuturor probelor a fost grafit nodular pe masă perlitică.

Austenitizarea probelor s-a efectuat într-un cuptor tubular electric, la temperatura de 900°C timp de 7 minute. Temperatura cuptorului s-a controlat cu un potențiometru, avînd un termocuplu de platin — platin rodiu, cu o precizie de ±10°C. După austenitizare, probele s-au răcit timp de 10 secunde într-o baie de azotat de potasiu, pînă la temperatura la care s-a studiat descompunerea austenitei subrăcite și apoi s-au transportat în cuptorul magnetometrului, încălzit la aceeași temperatură. În procesul de menținere izotermică la temperatura de 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 și 680°C s-au măsurat variațiile aparatului. Acestea s-au înregistrat în coordonate *devierea magnetometrului - timp*. Pe baza curbelor obținute s-au construit apoi curbele în coordonate *procesul transformării austenitei - timp* și curbele cinetice de descompunere a austenitei subrăcite (curbele *S*). La înscrierea curbelor s-a considerat drept început al descompunerii, devierea corespunzătoare unei transformări de 2%, iar sfîrșitul — de 98%.

Rezultatele cercetării sînt arătate în figura 4 *a*), *b*), *c*) și *d*), sub forma curbelor cinetice de descompunere a austenitei subrăcite pentru patru fonte a căror compoziție este arătată în tabloul nr. 2. S-a studiat de asemenea structura produselor de descompunere ale probelor și s-a determinat duritatea.

Tabloul nr. 2

Compoziția chimică în %					
C	Si	Mn	P	S	Mg
2,93	2,13	0,61	0,24	0,013	0,050
3,25	2,68	0,61	0,22	0,013	0,045
3,02	2,97	0,54	0,18	0,010	0,040
2,62	4,03	0,68	0,16	0,010	0,054

La călirea izotermă a probelor cu 4,03% siliciu în băi cu temperatura de 250—300°C, structura masei metalice de bază constă din martensită aciculară fină și austenită reziduală. Cu mărirea temperaturii băii pînă la 400°C se obține troostită. La temperatura de 400—600°C structura masei de bază constă din produsele aciculare de descompunere a austenitei a căror dispersie se micșorează o dată cu mărirea temperaturii. La temperatura de 660°C se observă și grăunți fini de ferită.

Corespunzător schimbării structurii variază și duritatea fontei călite izoterm. O dată cu mărirea temperaturii și a dimensiunilor constituienților din produsele de descompunere formate, duritatea fontei se micșorează (fig. 5). Se vede de asemenea că troostita aciculară formată la temperaturi mai ridicate decît maximul inferior de stabilitate al austenitei, prezintă o duritate diferită în funcție de temperatura de descompunere izotermă.

Curbele din figurile 4 și 5 arată că fonta cu grafit nodular dă o diagramă mai complicată a descompunerii izoterme a austenitei, avînd două maxime cinetice. Prezența siliciului în fontele cercetate, ca și în oțel, duce la apariția a două intervale de stabilitate minimă a austenitei subrăcite. În afară de aceasta influența siliciului se manifestă în mod evident printr-o mărire a tendinței de separare a feritei în cursul descompunerii austenitei și de micșorare a procesului de descompunere a austenitei în amestec de ferită și carburi.

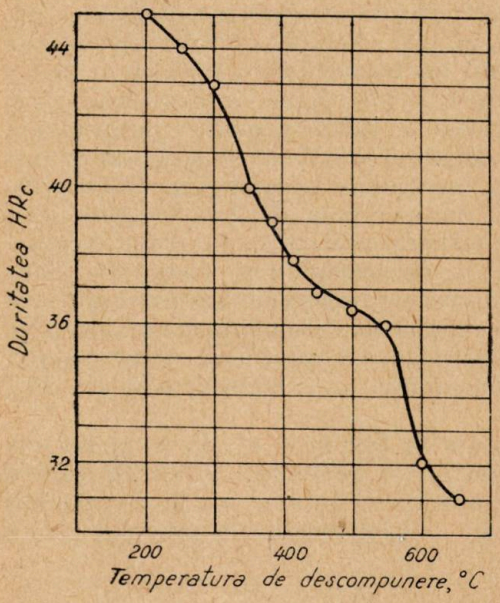


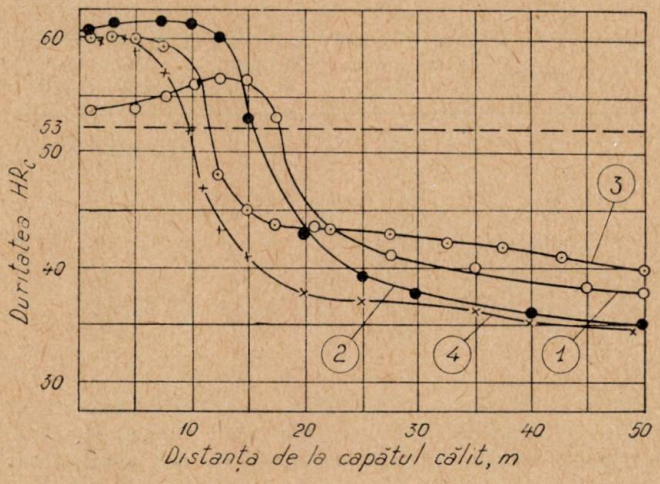
Fig. 5. — Duritatea fontei cu 4,03 % Si după descompunerea izotermă a austenitei la diferite temperaturi.

Așadar, prin creșterea procentului de siliciu peste 2,5% influența acestuia asupra stabilității austenitei subrăcite în fontă se manifestă în două feluri : încetinește descompunerea austenitei în ferită și cementită și accelerează separarea feritei.

Stabilitatea totală a austenitei va fi determinată de influența comună a uneia sau altuia din factori. Determinarea austenitei reziduale în fonta cu grafit nodular, călită la temperaturi diferite [6] a arătat că o dată cu mărirea temperaturii de călire se mărește cantitatea de austenită reziduală; la 1050°C cantitatea ei atinge 100%.

Călibilitatea oțelului și a fontei este una dintre caracteristicile tehnologice cele mai importante. S-a studiat călibilitatea fontelor cu diferite conținuturi de siliciu, a căror compoziție chimică este arătată în tabloul nr. 2. Din aceste fonte s-au turnat bare cu diametrul de 16—18 mm, care s-au recopt pînă la grafitizarea completă a cementitei eutectice (920°C timp de 3 ore) și apoi s-au răcit la aer. S-au obținut probe cu structură perlito-sorbitică, cu nodule de grafit răspîndite uniform în masa metalică de bază. Din asemenea probe s-au strunjit probe standard cu diametrul de 12 mm și lungimea de 100 mm pentru determinarea călibilității. Studierea acesteia s-a făcut cu ajutorul metodei laterale, GOST—5657—51. Călirea laterală s-a efectuat la o instalație de tip standard, cu un jet de apă cu diametrul de 6 mm și o înălțime liberă a jetului de 100 mm. Încălzirea probelor s-a făcut la temperatura de 900 și 955°C cu o durată de menținere de 30 minute. Din probele călite s-au tăiat probe longitudinale cu grosimea de 2 mm, cărora li s-a măsurat duritatea Rockwell (pe scara *C*), începînd de la capătul călit. Determinările s-au făcut la început la fiecare 1,5 mm distanță (8 măsurări), apoi la fiecare 2 mm (9 măsurări),

iar celelalte măsurări s-au făcut la fiecare 5 mm. Rezultatele sînt arătate în figura 6 *a)* și *b*). Pe baza datelor obținute s-a determinat diametrul critic de călire (după metoda lui Blanter). Pentru fontele cu 2,13 și 2,68%



a)

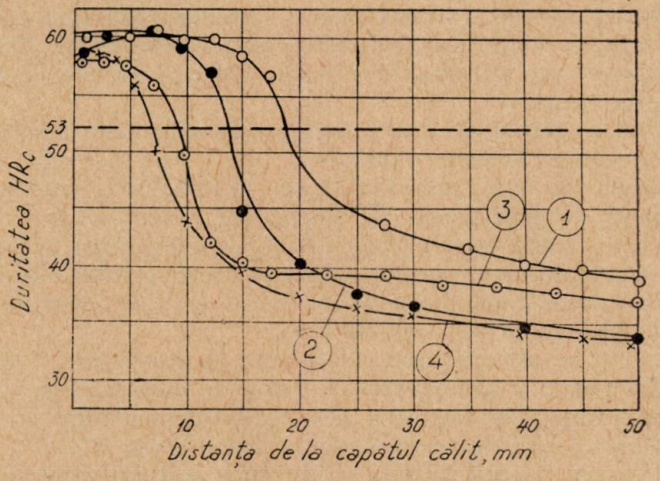


Fig. 6. — Curbele de călire ale fontei:
a) austenizarea la 900°C — 30 min; *b*) la 950°C — 30 min;
1— 2,13% Si; 2— 2,68% Si; 3—3,3% Si; 4— 4,03% Si.

siliciu, diametrul critic este arătat în tabloul nr. 3. Conform GOST-5657-51, adîncimea zonei călite este distanța de la latura călită pînă la zona cu duritatea de 53 HR_c, duritate egală cu acea a zonei semimartensitice (zona cu 50% martensită și 50% troostită). Zona semimartensitică s-a determinat cu ajutorul analizei metalografice, executată în lungul probei.

Se ştie că fontele [7] cu grafit nodular au o călibilitate relativ mai bună în comparaţie cu cele cenuşii, călibilitate care se îmbunătăţeşte şi mai mult prin ridicarea temperaturii de călire.

Tabloul nr. 3

Si în fontă %	Temperatura de călire	Menţinerea în min	Diametrul critic în mm
2,13	800	30	n-a fost călit
2,13	900	60	77
2,13	900	90	77
2,13	950	60	66
2,68	900	10	66
2,68	900	30	66
2,68	900	60	67
2,68	850	30	57
2,68	950	30	66

Călibilitatea mai bună a fontelor cu grafit nodular în comparaţie cu cea a oţelului se explică printr-un conţinut ridicat de siliciu şi în parte prin prezenţa magneziului. Datele obţinute de noi arată totuşi că această proprietate creşte numai pînă la creşterea conţinutului de siliciu de 2,5%. Un conţinut de siliciu de 2,5% pînă la 3,5% şi chiar peste, duce la micşorarea stabilităţii austenitei subrăcite şi la separarea feritei şi astfel provoacă micşorarea totală a călibilităţii. Pentru conţinuturi şi mai mari de siliciu, formarea martensitei aproape încetează şi fonta pierde în mod practic capacitatea de călire.

Călibilitatea fontei cu grafit nodular cu structura perlitică este mai mare decît aceea a fontelor perlitice.

Din cele de mai sus rezultă că datorită unui conţinut ridicat de siliciu procesul de grafitizare al cementitei eutectice şi eutectoide are loc într-un timp scurt ceea ce contribuie la micşorarea bruscă a tuturor regimurilor de tratament termic care urmăresc printre altele şi grafitizarea. Aceasta are o importanţă mare, mai ales în vederea înlocuirii fontei maleabile cu cea cu grafit nodular [8].

După cum se ştie, actuala tehnologie de producere a fontei maleabile cu miezul negru şi alb prezintă o serie de dezavantaje, datorită dificultăţilor întîmpinate la turnarea pieselor cu dimensiuni prea mari şi la necesitatea unui regim de recoacere prea îndelungat (35—120 ore) şi deci a unui preţ de cost ridicat. Din fonta cu grafit nodular se pot executa piese calitativ egale cu cele din fontă maleabilă (dacă nu chiar mai superioare), însă cu o varietate mare de dimensiuni gabaritice şi grosimi de pereţi diferite, folosindu-se pentru aceasta încărcături obişnuite pentru cubilou (ca pentru fonta cenuşie) şi un regim de recoacere mult mai scurt (6—12 ore).

Compoziţia chimică a fontei poate varia în limite mult mai largi decît la fonta maleabilă. Se înlătură necesitatea folosirii unei cantităţi mari de oţel în încărcătură, care uneori determină mari dificultăţi la

producerea în masă a pieselor turnate din fontă maleabilă, se micşorează tendinţa de formare a crăpăturilor la cald, datorită micşorării contracţiei anteperlitice. În afară de aceasta, la obţinerea pieselor turnate din fontă cu grafit nodular, spre deosebire de cea maleabilă, nu sînt necesare metode suplimentare de accelerare a grafitizării (recoacerea cu călire prealabilă, recoacerea în băi de săruri, modificare cu aluminiu, recoacere cu menţinere prealabilă la temperaturi joase etc.).

În cazul fontelor cu grafit nodular, datorită conţinutului ridicat de siliciu, în cazul tratamentelor de normalizare în vederea obţinerii structurilor perlitice, răcirea la aer se recomandă să se facă de la temperaturi cît mai ridicate pentru ca să se evite formarea feritei.

Călirea şi revenirea s-au studiat pe fonte cu compoziţia chimică arătată în tabloul nr. 2. Călirea s-a efectuat la diferite temperaturi şi după durate de menţinere diferite. După călire s-a măsurat duritatea şi s-a cercetat microstructura. S-a stabilit că duritatea maximă se obţine la 880—900°C pentru fonta cu 2,0—2,5% Si şi la 900—920°C pentru fontele cu un conţinut mai ridicat de siliciu, în cazul unei căliri corecte fără supraîncălzire. Timpul de menţinere depinde de grosimea peretelui piesei turnate; de exemplu pentru piesele cu pereţi de 15—20 mm sînt necesare 30 minute.

Conţinutul ridicat de siliciu în fonte nu influenţează asupra primului stadiu de revenire şi descompunerea martensitei în fonte începe, ca şi la oţelurile carbon, la 80—100°C. Pe de altă parte datorită conţinutului ridicat de siliciu coagularea fazei cementitice, precum şi transformarea ei se încetinesc brusc. Prin aceasta se măreşte stabilitatea la revenire, fapt care se poate observa uşor studiind variaţia durităţii în timpul încălzirii fontei călite. Aceasta scade mai puţin la fonte decît la oţeluri pentru aceeaşi temperatură de revenire. Duritatea fontei cu grafit nodular se micşorează brusc numai la temperaturi de peste 500—550°C.

Cercetările care au condus la concluziile arătate mai sus aspura comportării la revenire a fontelor călite cu compoziţia chimică din tabloul nr. 2, s-au efectuat cu ajutorul durităţii şi mictrostructurii. Probele au fost călite în ulei la temperatura de 920°C, după o menţinere de 30 minute.

Duritatea probelor călite a fost de 58,5—61,7 HR_C. Revenirea s-a efectuat din 50 în 50°C în intervalul de la 100 la 700°C, cu menţinerea de o oră la temperatura respectivă. Revenirea la 100—250°C s-a făcut într-o baie de ulei, cea de la 300—500°C într-o baie de azotat de potasiu, iar cea de peste 500°C într-o baie de 78% $CaCl_2$ şi 32% NaCl. După revenire s-a determinat duritatea HR_C. Rezultatele sînt arătate în figura 7. După cum se vede duritatea fontelor cercetate scade relativ încet pînă la temperaturile de 450—500°C, iar peste acest interval se observă o scădere bruscă a acesteia.

Microstructura arată că structura aciculară se menţine pînă la 550°C, pe cînd la oţelurile carbon aceasta dispare peste 350—400°C. Structura aciculară dispare prin revenirea abia la 600—650°C. Totodată la această temperatură apare ferita şi incluziuni de grafit repartizate uniform. Probabil că peste 600°C în fontele călite se produce un proces pu-

ternic de coagulare și grafitizare a cementitei, ceea ce explică micșorarea bruscă a durității la revenire peste această temperatură. Mai jos de 550—600°C nu s-a observat această micșorare bruscă a durității fontelor

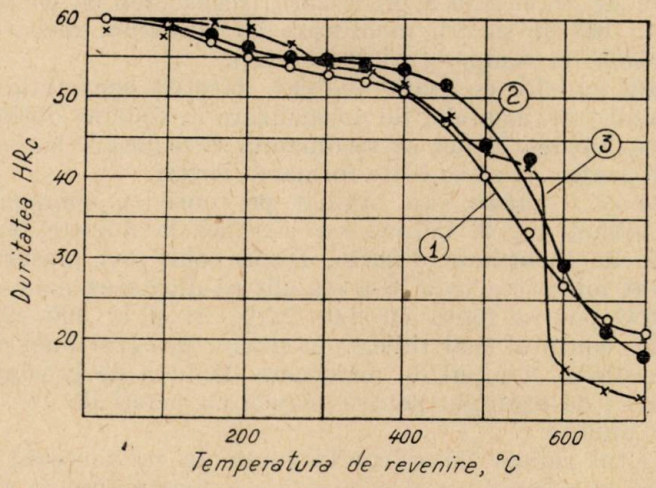


Fig. 7. — Variația durității la revenire a fontei.
1 — 2,68% Si; 2 — 3,3% Si; 3 — 4,03% Si.

studiate. Astfel de pildă, la revenirea izotermă la 500°C, timp de 12 ore, duritatea nu a coborît mai mult de 30—40 HR_C.

Așadar mărirea conținutului de siliciu la fontele cu grafit nodular duce mai înainte de toate la mărirea stabilității la revenire pînă la 550°C.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ОБРАБОТКУ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Для чугуна с шаровидным графитом, в отличие от серого модифицированного чугуна, рекомендуется повысить содержание кремния (2—3%), с целью получения здоровых отливок, так как общеизвестна склонность этого чугуна к образованию раковин. По этой причине при разработке различных режимов термической обработки надо особенно иметь в виду высокое содержание кремния.

Опыт показывает, что магний в чугуне с шаровидным графитом снижает в известной мере продолжительность графитизации, что объясняется рафинированием чугуна во время его обработки магнием.

Кремний резко снижает продолжительность как первой, так и второй стадии графитизации. Таким образом увеличение содержания кремния от 1 до 3,3% снижает продолжительность обработки в 6—8 раз

при первой стадии графитизации и в 1,5—2 раза при второй стадии. Практически графитизация эвтектоидного цементита почти полностью заканчивается при охлаждении проб вместе с печью, что важно при выборе режима нормализации этого чугуна, когда температура охлаждения отливов на воздухе не должна быть ниже 880—900°.

Чугун с шаровидным графитом дает более сложную диаграмму изотермического распада аустенита, с двумя кинетическими максимумами. Повышение содержания кремния, также как и в случае стали обусловливает появление двух интервалов минимальной устойчивости переохлажденного аустенита.

Содержание кремния в чугуне с шаровидным графитом, превышающее 2,5%, вызывает общее уменьшение закаляемости чугуна и увеличивает устойчивость при отпуске до 550°.

Принимая во внимание сильное влияние кремния на продолжительность графитизации, для целого ряда изделий целесообразно заменить ковкий чугун чугуном с шаровидным графитом, что приведет к значительному снижению продолжительности перевода в ковкое состояние (с 60—90 до 8—12 часов).

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кинетика графитизации чугуна. *a* — 1% Si; *b* — 3,3% Si. Температура отжига: 1—850°; 2 — 900°; 3—920°.

Рис. 2. — Влияние кремния на скорость распада эвтектического цементита.

Рис. 3. — Графитизация эвтектоидного цементита. Температура отжига: 1 — 700°; 2 — 720°.

Рис. 4. — Кинетические кривые изотермического распада аустенита. *a* — 2,13% Si; *b* — 2,68% Si; *c* — 2,97% Si; *d* — 4,03% Si.

Рис. 5. — Твердость чугуна с 4,03% Si после изотермического распада аустенита при различных температурах.

Рис. 6. — Кривые закалки чугуна. Аустенизация при 900° — 30 минут *(a)* и при 950° — 30 минут *(b)*; 1 — 2,13% Si; 2 — 2,68% Si; 3 — 3,3% Si; 4 — 4,03% Si.

Рис. 7. — Изменения твердости при отпуске чугуна.

INFLUENCE DU SILICIUM SUR LE TRAITEMENT THERMIQUE DE LA FONTE À GRAPHITE NODULAIRE

(RÉSUMÉ)

A la différence des fontes grises modifiées, on recommande pour les fontes à graphite nodulaire une teneur en silicium plus élevée (2 à 3%), aux fins d'obtenir des pièces coulées saines, étant donné la forte tendance qu'a cette dernière fonte de former des retraits. Pour cette raison, les différents régimes de traitement thermique seront établis en tenant particulièrement compte de la teneur élevée en silicium.

Les expériences ont démontré que le magnésium des fontes à graphite nodulaire réduit dans une certaine mesure la durée de graphitisation, ce qui s'explique par le fait du raffinage de la fonte pendant son traitement au magnésium.

Le silicium réduit brusquement la durée du premier stade de graphitisation aussi bien que celle du second. Ainsi, l'augmentation de la teneur en silicium de 1 à 3,3%, diminue de 6 à 8 fois cette durée, au premier stade de graphitisation, et de 1,5 à 2 fois, au second stade. Pratiquement, la graphitisation de la cémentite eutectoïde a lieu presque complétement lors du refroidissement des échantillons simultanément à celui du four et — ce qui est important pour le choix du régime de normalisation de cette fonte — lorsque la température de refroidissement des pièces à l'air ne doit pas être inférieure à 880° — 900°C.

Le fonte à graphite nodulaire donne, pour la décomposition isotherme de l'austénite, un diagrame plus compliqué car elle a deux maxima cinétiques. L'augmentation de la teneur en silicium conduit, tout comme pour l'acier, à l'apparition de deux intervalles de stabilité minimum de l'austénite subrefroidie.

La teneur en silicium de plus de 2,5%, dans les fontes à graphite nodulaire, provoque une diminution totale de la trempabilité de la fonte et augmente la stabilité au revenu jusqu'à 550°C.

Etant donné la grande influence du silicium sur la durée de graphitisation, il est rationnel de remplacer la fonte malléable, par de la fonte à graphite nodulaire, pour toute une série de pièces, ce qui conduit à une réduction considérable de la durée de malléabilisation (de 60 à 90 heures à 8 à 12 heures seulement).

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Cinétique de la graphitisation de la fonte à teneur de : *a*) 1 % de Si ; *b*) 3,3 % de Si. Température de recuit : 1 — 850° ; 2 — 900° ; 3 — 920°.

Fig. 2. — Influence du silicium sur la décomposition de la cémentite eutectique. Température de recuit : 1. — 850°C ; 2. — 900°C ; 3. — 920°C.

Fig. 3. — Graphitisation de la cémentite eutectoïde. Température de recuit : 1. — 700°C ; 2. — 720°C.

Fig. 4. — Courbes cinétiques de décomposition isotherme de l'austénite : *a*) 2,13 % de Si ; *b*) 2,68 % de Si ; *c*) 2,97 % ; *d*) 4,03 %.

Fig. 5. — Dureté de la fonte à 4,03 % de Si après décomposition isothermique de l'austénite à diverses températures.

Fig. 6. — Courbes de trempe de la fonte. *a*) austénitisation à 900°C pendant 30 min ; *b*) et à 950°C, pendant 30 min. 1. — 2,13 % de Si ; 2. — 2,68 % de Si ; 3. — 3,3 % de Si ; 4. — 4,03 % de Si.

Fig. 7. — Variation de la dureté de revenu de la fonte.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Sofroni, Metalurgia şi construcţia de maşini, 1956, nr. 9, p. 43.
2. F. A. Landa, VNITOMAŞ, *Naucino-proisvodstventia konferenţia po voprosam tehnologhii i mehanizaţii liteinovo proizvidstva*. Teze, Kiev, 1955.
3. N. G. Ghirşovici, *Visokoprocinte ciuguni*. VNITOL, Masghiz, 1951, p. 15.
4. — *Koekii ciugun*. VNITOL, Masghiz, 1954, p. 41.
5. M. Zwicker, Zeitschrift für metalkunde, 1954, t 45, nr. 1, p. 31—35.
6. V. I. Prosvirin i N. A. Patrina, Metallovedenie i o brabotka metallov, 1955, nr. 2, p. 42.
7. V. V. Dubrov, *Visokoprocinte ciuguni*. Masghiz, 1954, p. 45.
8. D. Raşeev şi C. Teodorescu, Metalurgia şi construcţia de maşini, 1956, nr. 6, p.41—50.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIA EXTRACTIVĂ

PUTEREA DESULFURANTĂ A ZGURILOR DE FURNAL ÎNALT

V. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE, PENTRU SULF, A ZGURILOR SISTEMULUI SiO_2-CaO-FeO, ÎN STARE LICHIDĂ LA 1 500°C*)

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. *Introducere.* Prezenta lucrare face parte dintr-un ansamblu mai larg de cercetări de laborator, asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt, avînd la bază determinarea capacității de absorbție pentru sulf, a mai multor serii de zguri sintetice. Dintre acestea, au fost studiate la început — și numai la temperatura de 1 500°C — cele aparținînd sistemelor ternare SiO_2-CaO-Al_2O_3 [1 a] și SiO_2-MgO-Al_2O_3 [1 b] — în a căror comportare era de prevăzut intervenția unui număr mai mic de complicații, dată fiind stabilitatea substanțelor fundamentale. S-au studiat apoi variațiile puterii desulfurante a zgurilor sistemului cuaternar SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3, în funcție de compoziție și de temperatură [1 c] și [1 d], pentru a se trece treptat-treptat la zguri din ce în ce mai complexe, și a se ajunge, în cele din urmă, la cele de compozițiile de care se face uz în funcționarea furnalelor înalte industriale.

Pe această linie de lucru, experimentările ale căror rezultate sînt descrise, în mod mai special, în cele ce urmează, au avut drept scop studiul comportării oxidului feros în zgurile de furnal înalt; în timp ce o altă serie de cercetări, paralele cu ele, au urmărit aceeași problemă pentru cazul oxidului manganos [2].

În cursul ansamblului de cercetări menționate mai sus, s-a constatat, între altele, că proporția *maximă* de sulf care poate fi *absorbită* de 100 g dintr-o zgură oarecare a sistemului SiO_2-CaO-Al_2O_3, atunci cînd este topită — în condiții de echilibru, la 1 500°C — în contact cu o fontă foarte sili-

*) Lucrare prezentată în Sesiunea Academiei R.P.R. din iulie 1956.

cioasă și îndeajuns de sulfuroasă, se poate calcula cu ajutorul relației cantitative

$$(g) \quad 1\,500°C \qquad 100\,S = 4{,}575(c - 0{,}56\,s) \qquad (1)$$

în care S simbolizează cantitatea de sulf absorbită de 100g zgură; iar c și s proporțiile de calce și de silice, din compoziția zgurii respective, exprimate în procente ponderale.

Dacă compozițiile se exprimă în proporții moleculare — ceea ce este cu mult mai sugestiv, din punctul de vedere al studiului fizico-chimic al fenomenelor — aceeași relație cantitativă (1) se scrie

$$(mol)\ 1\,500°C \qquad S = \frac{1}{12{,}50}\left(c - \frac{3}{5}s\right) \qquad (1')$$

simbolurile referindu-se, bineînțeles, de data aceasta, la proporțiile molare ale substanțelor pe care le reprezintă.

În cazul zgurilor lipsite de putere desulfurantă, $S = 0$, astfel încît, pentru zgurile de compoziții-limită, relația (1) se scrie

$$(mol) \quad 1\,500°C \qquad (S = 0) \quad 5c - 3s = 0 \qquad (1'')$$

În sistemul de coordonate triliniare, pe care-l constituie triunghiul de referință al sistemului SiO_2-CaO-Al_2O_3, relația (1'') este ecuația unei drepte, și anume a celei ce unește vîrful Al_2O_3 cu un punct care, pe mucheа SiO_2, corespunde relației $5c = 3s$. Cu alte cuvinte, este vorba de punctul figurativ al unei zguri, a cărei compoziție ar corespunde formulei $3\,CaO \cdot 5\,SiO_2$.

Dreapta despre care e vorba mai sus, Al_2O_3-$3CaO \cdot 5SiO_2$, împarte diagrama în două domenii, dintre care cel dinspre vîrful SiO_2 — notat cu I — cuprinde punctele figurative ale zgurilor lipsite de acțiune desulfurantă.

În schimb, toate zgurile care s-au dovedit capabile să exercite o asemenea acțiune, asupra fontelor în contact cu care sînt topite, își au punctele figurative în domeniul notat cu II, adică în cel dinspre vîrful CaO, al triunghiului de referință. După cum rezultă chiar din această imagine, zgurile domeniului II cuprind, cu toatele, în compozițiile lor, cîte un surplus de calce, peste proporția pe care o poate angaja totalitatea silicei prezente, pentru a o face inactivă din punctul de vedere al desulfurării, formînd niște grupări $3\,CaO \cdot 5SiO_2$.

În zgurile dotate cu acțiune desulfurantă, aceasta se datorește formării unor grupări materiale, de o natură diferită de a celor precedente și în care excesul de calce absoarbe — și leagă — o parte din sulful fontei în contact, într-o proporție care variază cu temperatura.

2. *Cîteva puncte de vedere cu privire la constituția zgurilor metalurgice topite.* Faptul că, în zgurile sistemului SiO_2-CaO, nu toată calcea prezentă, ci numai o parte din ea, se angajează în grupări împreună cu sulful, pe cînd cealaltă parte rămîne legată cu silicea, nu-l atrage neapărat după sine și pe acela că acele zguri ar conține, în stare lichidă, calce cu ade-

vărat *liberă*, în sensul vederilor din 1932, ale lui H. R. Schenk [4]. De asemenea, aceasta nu denotă numaidecît nici că zgurile complet topite ar fi alcătuite din două feluri de particule — adică ceva oarecum în genul a două „faze" — în care calcea să fie legată de silice, în unele mai puternic decît în celelalte, astfel încît legăturile acestora din urmă să cedeze, în fața acțiunii exercitate de sulf.

O interpretare justă a fenomenului pus în evidență în cele de mai sus implică numai faptul că configurația structurală — mai întinsă, sau limitată numai la o ordonare foarte apropiată — a zgurilor topite, nu poate primi — sau reține — decît o anumită proporție de particule de calce, legate mai energic de silice, pe cînd cele supranumerare sînt asociate, în aceleași unități structurale, prin legături ceva mai slabe, cum ar fi de exemplu cele datorite unei polarizări, adică printr-un mecanism analog celui care produce solvatarea soluțiilor apoase.

Numeroasele încercări, făcute pînă astăzi, de a aplica zgurilor lichide diverse legi ale chimiei fizice — și în particular studiile, publicate în ultimii ani, asupra activităților substanțelor din care sînt alcătuite — au arătat cu prisosință că silicații topiți nu sînt, în imensa majoritate a cazurilor, nici niște lichide perfecte, cărora să li se poată aplica în totul legile în chestiune, și nici cel puțin niște soluții regulate, care să urmeze acele legi măcar în parte.

Rezultă așadar că zgurile lichide nu pot fi alcătuite numai din ioni — Si^{4+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, O^{2-},...etc. — în stare absolut liberă. Cu alte cuvinte, între acești ioni simpli, trebuie să intervină niște legături, mai mult sau mai puțin stabile , care să ducă la formarea unor ioni complecși, adică a unor rețele ionice, mai întinse, sau mai restrînse. De altfel, prin analogie cu concepția actuală asupra structurii silicaților solizi, Zachariasen [9] și alții au exprimat părerea că — și în silicea lichidă — ar putea interveni formarea unei rețele de tetraedri SiO_4^{4-} care, deși ar constitui o singură fază lichidă, ar putea fi împărțită în blocuri, în pachete, cuprinzînd un număr mai mare sau mai mic de ioni, adică ar reprezenta o ordonare mai întinsă, sau una mai apropiată.

Concepția acestei asemănări între structura silicei lichide și a celei solide a fost împinsă chiar mai departe, considerîndu-se că — și în starea lichidă, ca și în cea solidă — unii dintre ionii centrali Si^{4+}, ai unora dintre tetraedri, ar putea fi înlocuiți prin ioni Al^{3+}, într-o măsură încă nedeterminată, dar care va trebui pusă în legătură atît cu numărul de cordinare, cît și cu raza acestor din urmă ioni.

Mecanismul acestor substituții s-ar putea de altfel extinde și la alți ioni, cu comportări încă și mai diferite de ale ionului Si^{4+}. Cu alte cuvinte, chiar și ionii Ca^{2+} ar putea interveni în rețeaua tetraedrilor de silice — care este de fapt o rețea de ioni de oxigen — și atunci intervenția lor ar duce la despicarea unor rețele continue, sau foarte întinse, în altele mai mici. Este de presupus că, în cele mai multe cazuri, blocurile reticulare rezultate din asemenea despicări, vor fi purtătoare de sarcini electrostatice, de pe urma necompensării totale a cîmpului de forță al unora dintre ionii lor, ceea ce ar explica atît starea de ionizare cît și unele dintre proprietățile electrice ale zgurilor respective. Cu alte cuvinte, zgurile

lichide ar fi alcătuite din ioni complecși, rezultați din reunirea cît mai multor ioni simpli, de tip O^{2-}, Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} etc.

Să observăm totuși, deocamdată numai în trecere că, în afară de mecanismul de substituție, schițat în cele de mai sus — singurul propus pînă astăzi, cu privire la asocierile de ioni din materia lichidă — ar mai putea interveni și altele, ca de pildă cel datorit *polarizărilor*, preconizat în cele de mai sus. Nu este de altfel exclus ca anumite grupări de ioni să rezulte și dintr-un al treilea mecanism, cunoscut în cazul soluțiilor solide, și anume cel care duce la formarea de *soluții interstițiale*.

Cu toate aceste ipoteze — deocamdată insuficient sprijinite pe fapte de experiență — problema naturii exacte a legăturilor care fac posibile grupările de particule materiale — ca și aceea a diferitelor configurații, pe care le pot avea asemenea grupări, și chiar a naturii însăși a particulelor din care sînt alcătuite — trebuie considerată ca încă deschisă, pînă la obținerea unor date experimentale mai concrete. Cu alte cuvinte, autorul ține să sublinieze faptul că starea precară a cunoștințelor actuale asupra structurii materiei lichide — și asupra naturii particulelor care o alcătuiesc, prin legăturile, necunoscute și ele, dintre unele și altele — l-a determinat ca, în toate cercetările de pînă acum, în legătură cu acțiunea zgurilor topite, să facă uz de termeni ca silice, calce, magnezie etc. ori de cîte ori a avut să se refere la particule materiale care cuprind, sub o formă sau sub alta, cationii Si^{4+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, ș.a.m.d. Acest mod de a proceda a permis, în același timp, scrierea formulelor compușilor chimici, și a speciilor mineralogice, în echivalenți — $CaO \cdot SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, etc. — adică așa cum mai procedează încă și azi o mare parte din metalurgiști. Aceeași metodă este de altfel în uz pentru înscrierea formulelor compușilor respectivi pe diagramele de echilibru din care fac parte, precum tot la ea se referă și modul de a considera activitățile termodinamice ale diferitelor substanțe din zgurile lichide.

După cum această procedare nu implică concluzia că nu s-ar fi acceptat teoria valențelor, ea nu denotă nici că autorul s-ar fi alăturînd teoriei moleculare clasice, în ceea ce privește structura silicaților topiți, și nici că ar repudia teoria ionică. Toate acestea nu arată decît că rezultatele cercetărilor proprii l-au determinat ca, cel puțin deocamdată, să nu ia poziție alături de nici una din cele două teorii care, după cum se exprimă profesorul M. Rey „se înfruntă între ele, în zilele noastre, fiecare prezentînd, alături de multe părți bune, și numeroase părți slabe".

Totuși, după cum foarte bine arată același autor [6], „a scrie o reacție a calcei (CaO) nu însemnează a nega faptul că ea este un solid care conține ioni calciu și ioni oxigen. Faptul de a considera calcea, prezentă într-o zgură topită, drept o unitate care participă la o reacție, nu este criticabil în sine" și nu vine în contradicție cu teoria ionică, după cum nu implică nici acceptarea teoriei moleculare clasice, căci „datele structurale indică faptul că, în zgurile topite, nu există molecule propriu-zise de oxizi, ci numai ioni, mai mult sau mai puțin liberi, ori mai mult sau mai puțin asociați".

3. *Cîteva precizări cu privire la grupările inactive, din zgurile lichide.* Alături de cele arătate mai sus, a concepe existența în zgurile lichide, a unor grupări de particule materiale — a unor entități — cu compoziții fixe și cu o remarcabilă stabilitate, în raport cu anumite acțiuni dinafara lor, în speță față de activitatea sulfului — nu însemnează decît a conveni că unele dintre grupările de ioni, despre care s-a vorbit mai sus, ar putea avea configurații de așa natură încît să conducă la o compensare de sarcini care aduce după sine o lipsă de activitate, cel puțin din punctul de vedere al desulfurării.

Cu privire la grupările de acest fel, întîlnite în cursul cercetărilor asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt, tot ce se poate afirma deocamdată este că compoziția lor corespunde unui raport ionic

$$\frac{c}{s} = \frac{Ca^{2+}}{Si^{4-}} = \frac{3}{5}$$

fără însă a se anticipa deocamdată asupra faptului dacă — și în ce măsură — fiecare din speciile de cationi la care se referă își păstrează numărul de ioni de oxigen corespunzător formulelor chimice CaO și SiO_2.

De altfel, rezultatele experimentale de pînă acum nu permit a se preciza nici dacă numărul total de particule materiale, care iau parte la formarea grupărilor respective este chiar 8, adică 3 + 5, ori un multiplu, mai mare sau mai mic, al acestei cifre. Cu alte cuvinte, nu se poate afirma — numai pe baza rezultatelor proprii și cu suficientă certitudine — dacă rețeaua, sau gruparea, astfel formată corespunde unei ordonări foarte apropiate, sau dimpotrivă, uneia mai mult sau mai puțin îndepărtate. În legătură cu această din urmă problemă, este de subliniat totuși faptul că unui număr mic de particule, ca de exemplu opt, îi corespund — în cazul unor ioni tangenți, sau foarte apropiați — distanțe interatomice de ordinul Ångströmului, ceea ce concordă cu actualele păreri asupra gradului de ordonare din sticlele silicioase [3].

În cadrul ipotezelor acceptate astăzi în mod curent, cu privire la structura zgurilor sistemului SiO_2-CaO, cu sau fără alumină, acțiunea desulfurantă se poate așadar interpreta în sensul asocierii ionilor de sulf cu unele dintre blocurile reticulare purtătoare de sarcini — adică ca unii dintre ionii complecși — despre care a fost vorba mai sus. O interpretare mai în acord cu rezultatele prezentate aici, ar fi aceea că ionii de sulf se asociază numai cu „calcea" mai slab legată de celelalte grupări din masa zgurii, și care ar fi, de exemplu, alăturată lor prin efecte de polarizare.

Această imagine structurală este sugerată, între altele, și de constatarea că entitățile $3CaO \cdot 5SiO_2$ — și altele, de același tip, decelate în decursul aceleiași serii de lucrări ($4MgO \cdot 5SiO_2$, $3MnO \cdot 10SiO_2$, $3FeO \cdot 8SiO_2$, etc.) — păstrează compoziții constante în prezența sulfului din fonte și aceasta pe intervale largi de temperatură. Asemenea grupări silicioase, lipsite de activitate, dar stabile pe intervale mari de temperatură se mai formează de altfel și în zgurile oxidante ale cuptoarelor de oțelărie, cu ocazia stabilirii de echilibre în raport cu oxigenul din atmosfera cuptoarelor respective [5]. Spre deosebire de această stabilitate a grupărilor

silicioase, cele sulfuroase suferă variații de compoziție, în funcție atît de compoziția de bază a zgurii cît și de temperatură.

4. *Stadiul actual al problemei desulfurării.* În ceea ce privește formula (1), este clar că, într-o reprezentare spațială — care ar avea, ca sistem de referință, o prismă triunghiulară dreaptă (fig. 1), și în care proporțiile de sulf ar fi înscrise, la o scară convenabilă, pe verticale — ea nu este

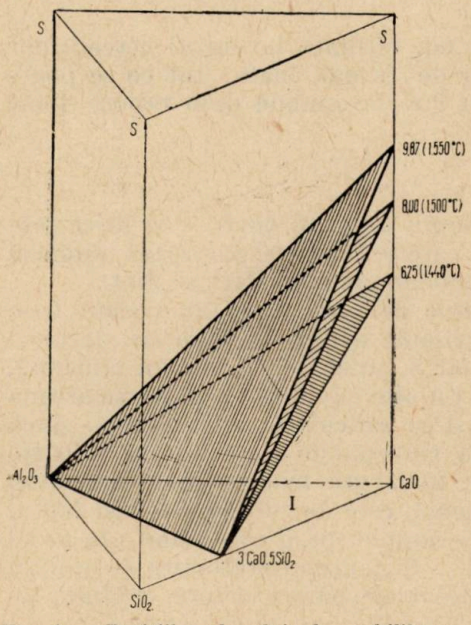


Fig. 1. — Pozițiile planului de echilibru al desulfurării, pentru sistemul SiO_2-CaO-Al_2O_3, la 1 425°C, 1 500°C și 1 550°C.

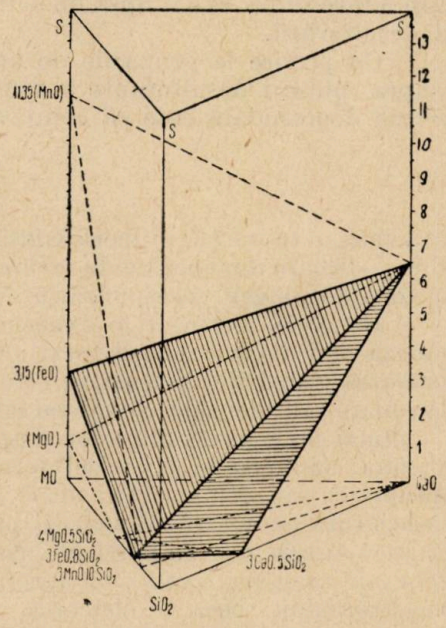


Fig. 2. — Pozițiile planelor de echilibru ale desulfurării, la 1 500°C pentru cîteva sisteme ternare SiO_2-CaO-MO.

altceva decît ecuația unui plan oblic. Acest „*plan de echilibru al desulfurării la 1 500°C*" este determinat de urma lui pe planul de bază, adică de dreapta Al_2O_3-3CaO. SiO_2, și de un punct al muchiei CaO, a prismei, și anume de acela pentru care $S = 100/12{,}50 = 8{,}00$. Planul în chestiune este așadar locul geometric al punctelor care reprezintă compozițiile tuturor zgurilor sistemului SiO_2-CaO-Al_2O_3, avîndu-și capacitatea de absorbție pentru sulf complet satisfăcută, în condiții de echilibru, la 1 500°C. Cu alte cuvinte, în condițiile menționate, activitatea sulfului pe care-l conțin este nulă. Cercetările despre care e vorba aici au arătat totodată că, în mod absolut analog, se poate defini un plan de echilibru al desulfurării și pentru zgurile sistemului SiO_2-CaO-MgO, saturate în raport cu sulful la 1 500°C. Ecuația acelui plan, în sistemul de reprezentare corespunzător (fig. 2), este :

$$\text{(mol)} \qquad 1\,500°\text{C} \qquad S = \frac{1}{12{,}50}\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (2)$$

m reprezentînd conținutul procentual de magnezie, al zgurilor respective.

Spre deosebire însă de cazul zgurilor aluminoase — pentru care planul desulfurării trece prin vîrful Al_2O_3 al triunghiului de bază și e valabil pentru toate zgurile sistemului — în cazul celor magneziene, ecuația (2) cuprinde un termen în m, ceea ce arată că planul respectiv nu trece prin vîrful MgO al triunghiului de bază, acesta fiind bineînțeles triunghiul de referință al sistemului SiO_2-CaO-MgO. În schimb, el intersectează latura SiO_2-MgO a triunghiului în chestiune într-un punct, ale cărui coordonate se obțin scriind $S = 0$ și $c = 0$, în ecuația (2), în care caz

$$\text{(mol)} \qquad 1\,500°C \qquad 4s = 5\,m. \qquad (2')$$

Acest rezultat arată că aici este vorba de imobilizarea, prin efectul silicei, a unei părți din magnezia prezentă, cu formarea unor alte entități, tot inactive din punctul de vedere al desulfurării, și a căror compoziție corespunde formulei $4MgO \cdot 5SiO_2$.

Prin urmare, spre deosebire de alumină — care s-a dovedit a nu lua parte, în mod direct, la desulfurare și al cărei rol se limitează numai la o înlesnire a acestui proces, în cazul zgurilor în care prezența ei determină micșorări ale viscozităților, și deci accelerări ale proceselor de difuziune — magnezia posedă o putere desulfurantă proprie, care schimbă, în oarecare măsură, fața lucrurilor, pentru zgurile foarte magneziene. Din această cauză, locul geometric al punctelor figurative, pentru aceste din urmă zguri — saturate și ele în sulf, la 1 500°C — este un al doilea plan, care se intersectează cu primul după linia spațială $12{,}50\,CaO \cdot S\text{-}4MgO \cdot 5SiO_2$. Din lipsă de date experimentale suficiente, ecuația exactă a acelui plan nu a putut fi însă stabilită. În orice caz, zgurile la care se referă își datoresc puterea desulfurantă, nu numai unui exces de calce, ci și unuia de magnezie. Acțiunea acestuia din urmă este însă foarte slabă.

Alte cercetări, din aceeași serie, au arătat, în sfîrșit, că formulele (1′) și (2) se pot reuni într-una singură, verificată ca valabilă pentru diversele tipuri de zguri cuaternare ale sistemului SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3, la 1 500°C. Această formulă, lărgită pentru a fi făcută să se refere și la temperaturi altele decît 1 500°C, este :

$$\text{(mol)} \qquad S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}\,m\right)\right] \qquad (3)$$

În această expresie, factorul dintre paranteze reprezintă concentrația calcei *active* în zgurile considerate, adică diferența dintre calcea totală și cea inactivă, aceasta din urmă fiind angajată în formarea de entități inactive $3CaO \cdot 5SiO_2$. Cu alte cuvinte, el nu este de fapt altceva decît *concentrația termodinamică* a calcei în zgurile respective.

Pe de altă parte, coeficientul k_T — care depinde de temperatură — joacă același rol cu *coeficientul de activitate*, din calculele termodinamice care se fac în prezent asupra desulfurării ; dar cu deosebirea că el nu se referă la formarea ipotetică a unor molecule CaS, ci la numărul de ioni de sulf pe care-i poate lega o particulă materială care conține un singur

ion $CaO2+$, indiferent de natura, deocamdată nu destul de aparentă, a acestei din urmă particule. Cu alte cuvinte, în absența silicei, $k_T = \frac{S}{c}$; iar valoarea lui numerică, pentru temperatura de 1 500°C, este cea deja arătată, adică $k_T = 100/12{,}50 = 8$.

Acest coeficient depinde de temperatură, în sensul că coeficientul de activitate al calcei este cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai înaltă. Cu alte cuvinte, absorbția uneia și aceleiași cantități de sulf necesită proporții de calce cu atît mai mici cu cît se lucrează la o temperatură mai ridicată.

Cele cinci serii de experimentări mai sus-amintite au permis determinarea valorilor numerice ale coeficientului k_T la cinci temperaturi diferite, cuprinse între 1 460° și 1 575°C. Căutîndu-se o relație care să corespundă cît mai bine valorilor numerice în chestiune, s-a putut stabili o ecuație logaritmică :

$$(\text{mol}) \quad \log_e (1 + k_T) = \log_e \left(1 + \frac{c}{S}\right) = 4{,}30 \frac{2\,843 - T_i}{T_i} \qquad (4)$$

care, deși dă rezultate satisfăcătoare, nu trebuie considerată decît ca o relație empirică, aplicabilă numai în intervalul de temperatură menționat.

5. *Scopul lucrării.* Într-un spațiu convenabil ales — ca de exemplu într-un sistem de coordonate tetraedric SiO_2-CaO-MgO-S — relația (3) este ecuația unui fascicol de plane, care se intersectează după dreapta $3CaO \cdot 5SiO_2$-$4MgO \cdot 5SiO_2$, dar diferă între ele prin temperatura la care se referă starea de echilibru — din punctul de vedere al desulfurării — reprezentată de fiecare din ele.

Din considerarea acestei imagini plastice, s-a ajuns la concluzia că formula (3) ar mai putea fi încă generalizată, pentru a fi făcută aplicabilă și în cazul acțiunii desulfurante a unor zguri mai complexe — conținînd în plus și unele proporții de alți oxizi, cum ar fi FeO, MnO etc. — adică pentru includerea și a acțiunii zgurilor din practica industrială. O asemenea formulă generalizată s-ar scrie așadar

$$(\text{mol}) \quad S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m + k_n n + k_f f + \ldots \right) \right] \qquad (5)$$

în care n = mol MnO%; f = mol FeO%; iar k_n și k_f niște coeficienți numerici, ale căror valori derivă din formulele entităților nedesulfurante (inactive), pe care oxizii în chestiune le formează, în anumite condiții împreună cu silicea.

Prezenta comunicare cuprinde rezultatele experimentărilor privitoare la zgurile sistemului SiO_2-CaO-FeO. O notă asemănătoare, prezentată concomitent la Moscova, în cadrul sesiunii actuale a Academiei de Științe a U. R. S. S., se referă la rezultatele experimentărilor făcute asupra unor zguri manganoase [2]. Fiecare din aceste două serii de cercetări au fost extinse ceva mai mult decît ar fi fost necesar pentru determinarea influenței adaoselor de FeO, ori de MnO, asupra puterii desulfurante

— deja stabilită, prin lucrările anterioare — a zgurilor cuaternare SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3. Cu alte cuvinte, s-a cercetat un domeniu de compoziții mai larg — cuprinzînd zguri cu conținuturi mai mari de FeO și respectiv de MnO — decît ar fi fost necesar pentru stabilirea valorilor numerice ale coeficienților k_l și k_n, din formula (5).

Scopul acestor extinderi a fost acela de a se determina, în măsura posibilului, și puterile desulfurante proprii ale celor doi oxizi, la 1 500°C,

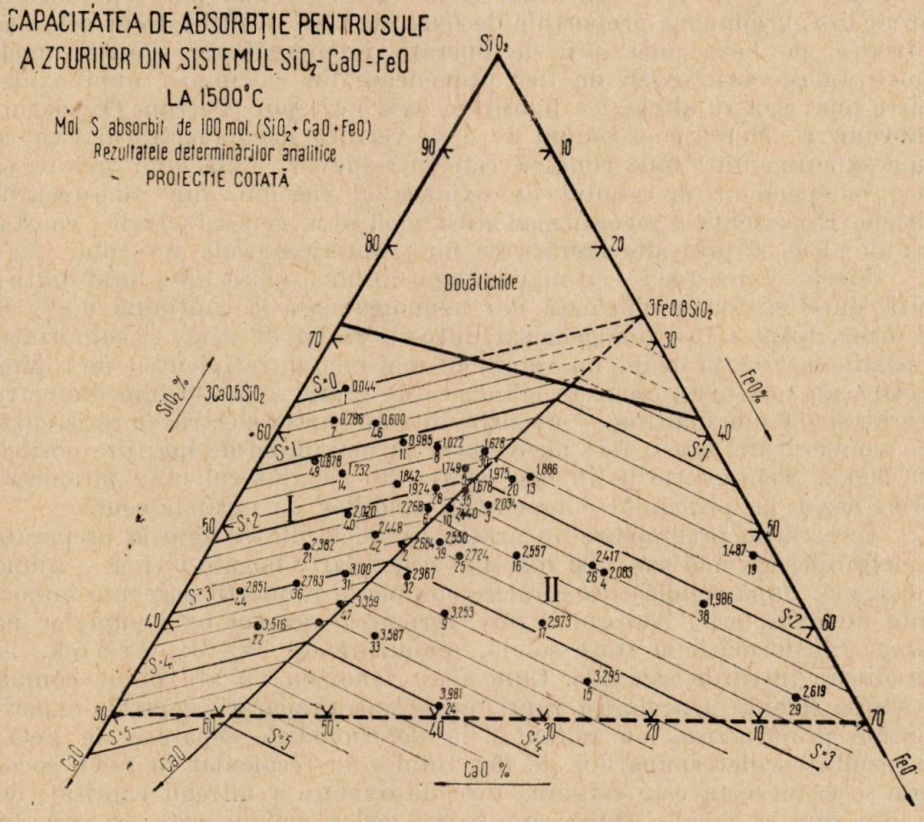


Fig. 3. — Capacitatea de absorpție pentru sulf, la 1 500°C a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—FeO · (Mol %).

cu alte cuvinte pentru a stabili formulele chimice ale unor eventuale entități $pFeO \cdot qSiO_2$ și $p'FeO \cdot q'SiO_2$, la temperatura în chestiune.

6. *Condiții de lucru.* S-au preparat așadar o serie de zguri sintetice — ceva mai multe de cincizeci — și anume de compoziții alese așa ca majoritatea punctelor lor figurative, în diagrama sistemului SiO_2-CaO-FeO (figura 3) să cadă, în triunghiul de referință al acelui sistem, în domeniul care corespunde conținuturilor în FeO ale zgurilor obișnuite de furnal

înalt, întotdeauna sărace în acest oxid, în cazul regimurilor de funcționare bine conduse. S-a socotit totuși necesar să se studieze și cazul cîtorva zguri mai feruginoase, și aceasta nu numai pentru motivul arătat în cele ce preced, ci mai ales pentru a se dispune — în ceea ce privește conținuturile de FeO și de S — de valori cît mai numeroase și mai mari decît cele din practică, pentru o cît mai bună eliminare a efectelor erorilor experimentale.

Pentru prepararea zgurilor sintetice, s-a pornit de la amestecuri — de cîte 50 g fiecare — de silice și de calce, cît mai pure cu putință, cărora li-s-au adăugat proporțiile de oxizi de fier, socotite drept cele mai potrivite, pe baza unei serii de operații premergătoare. Pentru unele dintre amestecuri, oxizii de fier proveneau din calcinarea unui oxalat foarte pur; pentru altele, s-a folosit un oxid feric pur (Ferrum Oxydatum Rubrum. E. Merck), cu scopul de a se verifica dacă rezultatul final al unor experimentări bine conduse este într-adevăr — așa cum trebuie să fie — independent de gradul de oxidare al fierului, din amestecurile inițiale. Experiența a reconfirmat acest mod de a vedea lucrurile, constatate de altfel și prin alte lucrări, cu mult anterioare, ale autorului [5 c].

Fiecărui amestec i s-au mai adăugat în plus și cîte 120 g praf dintr-o fontă sintetică foarte silicioasă, dar nemanganoasă și conținînd 0,8% S. Pe urmă, totul a fost omogeneizat, într-un mojar de agat, și comprimat în pastile, așa ca să ocupe un volum cît mai mic, în recipientele de topire. Acestea au fost niște creuzete cilindrice de grafit — de 30 mm diametru interior și 150 mm înălțime — încălzite într-un cuptor electric cu rezistență, la o temperatură care a fost menținută, cu maximum de îngrijire posibil, la 1 500°C. Temperaturile au fost controlate cu ajutorul unui pirometru optic, bazat pe principiul compensării culorilor de incandescență.

Încercările preliminare au arătat că unele dintre zgurile preparate în modul descris mai sus — și mai ales cele relativ bogate în fier — ajung să conțină, după solidificare și răcire completă, proporții oarecum importante de oxid feric. Autorul a pus formarea acestui oxid superior pe seama transformării în stare solidă, semnalată de W. J. Crook, în una dintre lucrările sale [7]. Cum acest fenomen nu are nimic comun cu starea lichidă a acelorași zguri, cu ocazia preparării zgurilor experimentale propriu-zise, s-a renunțat la determinările separate de FeO; iar rezultatele determinărilor de fier total s-au recalculat în FeO, socotindu-se că aceasta este singura stare de oxidare a întregii cantități de fier din zgurile lichide. După cum se va vedea mai departe, experiența pare a arăta că premisa adoptată nu se verifică decît numai pentru zgurile cu conținuturi de fier relativ reduse și anume numai pentru cele în care raportul $molFeO/molSiO_2$ este mai mic de 0,375, toate celelalte conținînd și proporții corespunzătoare de Fe_2O_3, atunci cînd sînt topite, în condiții de echilibru, în contact cu aerul atmosferic.

Înainte însă de a fi cunoscut acest rezultat, care n-a apărut decît după terminarea părții experimentale, se socotise nimerit ca, în cursul preparării zgurilor sintetice, să se introducă — în toate topiturile — mici cîtimi de cocs de petrol, începînd din momentul topirii complete a fiecărui amestec.

Urmarea — de altfel, așteptată — a acestei procedări, a fost o deplasare generală a punctelor figurative spre poziții ceva mai apropiate de latura SiO_2-CaO a triunghiului de referință, decît erau cele care reprezentau compozițiile amestecurilor inițiale. Este însă de la sine înțeles că — și fără de acest fenomen, suprapus celorlalte — tehnica preparării zgurilor sintetice n-a devenit satisfăcătoare decît după o minuțioasă punere la punct a modului de lucru, a cărui descriere mai de amănunt ar fi superfluă. Singurul fapt care merită o subliniere, în treacăt, este acela că s-a urmărit să se realizeze o constanță de compoziție — mai exact a conținutului în sulf — pentru fiecare topitură în parte. O serie de experiențe preliminare au arătat că, pentru aceasta, este necesar și suficient ca amestecul topit să fie menținut la temperatura de 1 500°C cîte două ore, socotite din momentul adăugării ultimei porțiuni de cocs de petrol — de altfel, numai una singură, în majoritatea cazurilor — ceea ce a făcut ca durata totală medie de topire să fie de aproximativ trei ore și jumătate.

După preparare, în condițiile descrise mai sus, s-a îndepărtat, din capătul de sus al fiecărei probe solidificate, cîte o porțiune de 1—2 mm care, în unele cazuri, părea să aibă o culoare întrucîtva diferită de a corpului principal al zgurii. Acesta din urmă a fost apoi pulverizat, în întregime, și omogeneizat, în vederea analizei lui chimice, la care s-a procedat după metodele de lucru obișnuite. Determinările de sulf — dozat ca sulf total — n-au comportat nici o măsură de precauțiune, alta decît cele obișnuite, încercările de a doza sulful în stare de sulfat nedînd, în mai toate cazurile, decît valori numerice de ordinul erorilor experimentale.

O dată cu zgurile, au fost analizate și fontele în contact cu care fuseseră topite. S-a socotit totuși că redarea rezultatelor analizelor acestora din urmă nu poate prezenta nici un interes, din punctul de vedere al stabilirii unei legi de repartiție a sulfului între zguri și băile metalice. Această chestiune va fi discutată de altfel ceva mai departe. Pentru un moment, este suficientă menționarea faptului că, după cum s-a putut vedea în cele ce preced, constatările privitoare la natura entităților sulfuroase din zguri pun la îndoială însăși veracitatea ecuației chimice prin care se interpretează astăzi desulfurarea.

7. *Prezentarea rezultatelor pentru domeniul I.* Tabloul nr. 1 indică rezultatele complete — exprimate în procente gravimetrice — ale determinărilor analitice, așa cum au fost obținute din analizele chimice. Tabloul nr. 2 prezintă aceleași rezultate, însă recalculate în moli%, după ce s-a adus — în toate cazurile — la o sută, suma (mol SiO_2 + mol CaO + + mol FeO). Rezultă deci că cifrele înscrise în ultimele coloane ale tabloului nr. 2 — precum și cele din figură — reprezintă numărul total de moli de sulf, asociat cu 100 moli de oxizi fundamentali.

Acest mod de a exprima rezultatele a fost socotit drept cel mai adecuat scopului urmărit și anume pentru a nu complica lucrurile, prin introducerea unor funcțiuni matematice de gradul al doilea, ca de altfel și pentru a atenua efectele erorilor inevitabile. De asemenea, faptul că conținuturile în sulf sînt exprimate cu trei cifre semnificative după vir-

gulă — în loc de două, cum se practică în mod obișnuit — nu trebuie atribuit decît dorinței de a nu agrava aceleași erori prin rotunjirea, absolut empirică, a ultimelor cifre.

Tabloul nr. 1

Compozițiile ponderale ale zgurilor SiO_2-CaO-FeO saturate în sulf la 1 500°C

Zgura nr.	Compoziții (g %)			
	SiO_2	CaO	FeO	S
1	65,42	29,38	5,06	0,02
7	62,66	31,31	5,86	0,15
46	61,13	28,18	10,34	0,32
49	58,64	34,43	6,43	0,47
11	58,46	26,36	14,65	0,52
8	58,23	26,58	14,65	0,54
14	56,45	32,57	10,28	0,66
30	56,19	19,22	23,71	0,84
5	54,84	21,70	22,47	0,90
35	53,61	33,13	12,26	0,89
28	52,53	25,44	20,93	1,00
40	50,82	34,65	12,58	1,06
6	49,94	26,71	20,99	1,16
20	49,85	20,95	26,65	1,00
21	47,84	40,19	10,52	1,27
2	46,50	30,52	20,22	1,38
36	45,05	41,25	12,11	1,48
44	43,19	48,35	6,13	1,52
47	41,98	38,02	18,17	1,76
22	39,20	47,97	10,39	1,86
31	37,81	32,13	14,09	1,39
13	52,72	16,81	29,43	0,96
3	50,09	21,71	27,03	1,04
10	49,44	24,92	22,97	1,24
39	46,11	27,38	23,80	1,30
25	44,72	25,63	26,80	1,38
31	43,30	31,37	22,97	1,52
26	42,60	14,86	40,01	1,19
19	42,09	1,69	53,92	0,71
4	41,88	14,18	41,41	1,02
9	38,09	30,66	27,90	1,60
38	37,66	7,32	52,00	0,94
17	37,18	21,50	38,51	1,47
33	36,91	36,66	22,91	1,83
15	30,71	20,06	45,60	1,59
24	28,38	34,34	33,44	1,98
29	28,24	4,01	64,45	1,32

Pe de altă parte, s-au luat toate precauțiile pentru a reduce, în măsura cea mai largă cu putință, efectele diferitelor cauze de erori, și aceasta prin tehnica adoptată, atît pentru prepararea zgurilor sintetice, cît și pentru determinările analitice. Este totuși de la sine înțeles că nu s-au putut înlătura decît o parte din cauzele de erori și aceasta cu atît mai mult cu cît prezentele cercetări privesc unul dintre domeniile cele mai expuse la erori [8], chiar dacă nu ar fi vorba decît de cele datorite determinărilor analitice.

Modul de prezentare al rezultatelor de analiză corespunde unei reprezentări, a diferitelor zguri prin niște puncte, în interiorul unei prisme drepte, în care conținuturile în sulf ar fi indicate, la o scară convenabilă,

Tabloul nr. 2

Compozițiile moleculare ale zgurilor SiO_2-CaO-FeO, saturate în sulf, la 1 500°C. Calculul proporțiilor de sulf absorbit

Zgura nr.	Compoziția de bază (Mol %)			Mol. S. p. 100 Mol (SiO_2 + CaO + FeO)		
	SiO_2	CaO	FeO	Determinat	Calculat	Diferența
1	64,70	31,12	4,18	0,044	—	−0,044
7	62,34	32,79	4,87	0,286	0,260	−0,026
46	61,15	30,20	8,65	0,600	0,613	+0,013
49	58,12	36,55	5,33	0,878	0,851	−0,027
11	59,08	28,54	12,38	0,985	1,075	+0,090
8	58,85	28,77	12,38	1,022	1,106	+0,084
14	56,49	34,91	8,60	1,232	1,211	−0,021
30	58,17	21,31	20,52	1,628	1,596	−0,061
5	56,61	24,00	19,39	1,749	1,745	−0,004
35	53,96	35,72	10,32	1,678	1,655	−0,023
28	54,01	28,02	17,99	1,924	2,033	+0,099
40	51,62	37,70	10,68	2,020	2,009	−0,011
6	51,97	29,77	18,26	2,268	2,317	+0,049
20	52,71	23,73	23,56	1,975	1,970	−0,005
21	47,99	43,19	8,82	2,376	2,376	+0,006
2	48,39	34,02	17,59	2,684	2,761	+0,077
36	45,34	44,47	10,19	2,783	2,716	−0,067
44	43,15	51,74	5,12	2,851	2,838	−0,013
47	42,88	41,60	15,52	3,359	3,322	−0,037
22	39,45	51,76	8,75	3,516	3,472	−0,011
31	45,01	40,97	14,02	3,100	3,033	−0,067
13	55,30	18,89	25,81	1,886	1,785	+0,101
3	52,21	24,24	23,55	2,034	2,185	+0,151
10	51,86	28,00	20,14	2,440	2,363	−0,075
39	48,37	30,76	20,87	2,550	2,677	+0,127
25	47,28	29,03	23,69	2,724	2,667	−0,057
31	45,01	40,97	14,02	3,100	3,033	−0,067
26	46,32	17,31	36,37	2,417	2,234	−0,183
19	47,30	2,04	50,66	1,487	1,542	+0,055
4	45,67	16,57	37,76	2,083	2,241	−0,158
9	41,22	35,54	25,24	3,253	3,369	+0,116
38	42,33	8,81	48,86	1,986	2,109	−0,123
17	40,24	24,92	34,84	2,973	2,865	−0,108
33	38,72	41,19	20,09	3,587	3,465	−0,122
15	34,00	23,79	42,21	3,295	3,210	−0,085
24	30,48	39,50	30,02	3,981	4,066	+0,085
29	32,68	4,97	62,35	2,619	2,501	−0,118

pe verticale. Sistemul de coordonate folosit permite, în același timp, și o reprezentare a rezultatelor experimentale sub forma proiecției cotate din figura 3, în care punctele figurative sînt proiectate pe planul de bază al prismei, cu indicarea proporțiilor molare de sulf, asociate — în fiecare caz în parte — cu 100 moli de substanțe fundamentale (SiO_2 + CaO + FeO).

Întocmai ca în toate lucrările precedente din aceeași serie, constatîndu-se că toate punctele figurative din domeniul din stînga prismei

triunghiulare de referință (I) se situează, în mod vizibil într-un singur plan, urma să se caute expresia matematică a unui astfel de plan și anume a unuia care să reprezinte, cu o aproximație satisfăcătoare, pozițiile spațiale ale unui cît mai mare număr din acele puncte. Față de cazul lucrărilor anterioare, problema se prezenta însă — în cazul de față — cu mult mai simplu, întrucît însăși relația (5) este expresia unui asemenea plan.

Nu a fost necesară deci decît determinarea unui singur coeficient numeric și anume a celui care afectează, în formulă, procentele molare de FeO, aceasta bineînțeles alături de o reverificare completă a valorilor numerice ale celorlalți coeficienți ai relației cantitative (5). Dintre acestea, valoarea 1/12, atribuită anterior coeficientului k_T pentru temperatura de 1 500°C, a trebuit corectată la 1/12,50. În ceea ce privește valoarea 3/5, atribuită coeficientului silicei în aceeași formulă, ea a fost de asemenea confirmată prin verificarea făcută cu prezenta ocazie. Recontrolarea acestei din urmă valori era de altfel de dorit, din cauză că ea provenea din corijarea unor cifre anterioare, corijare făcută pe baza considerațiilor expuse la locul cuvenit [1 d] și dintre care cea mai importantă fusese coincidența compozițiilor unora dintre entități cu acelea ale *eutecticelor principale* ale sistemelor binare din care fac parte.

Pe lîngă toate acestea, coroborarea rezultatelor prezentate în tabloul nr. 2 indică în același timp raportul 8/3 drept o valoare foarte satisfăcătoare pentru coeficientul k_f din formula (5), astfel încît ecuația planului de echilibru al desulfurării, la 1 500°C, corespunzînd domeniului I al diagramei sistemului SiO_2-CaO-FeO (fig. 3), trebuie scrisă:

$$\text{(mol)} \quad 1\,500°C \quad S = \frac{1}{12{,}50}\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{8}{3}f\right)\right] \tag{6}$$

Urma planului în chestiune pe baza sistemului de reprezentare prismatic, descris în cele ce preced, adică în triunghiul SiO_2-CaO-FeO, este dreapta a cărei ecuație rezultă scriind $S = 0$, pentru relația (6), adică

$$(S = 0) \qquad 5c - 3s + 4f = 0. \tag{6'}$$

Această dreaptă intersectează, la rîndul său, muchiile SiO_2-CaO și SiO_2-FeO ale triunghiului de bază în două puncte, ale căror poziții se pot determina scriind succesiv $f = 0$ și $c = 0$, ceea ce dă

$$S = 0 \quad f = 0 \quad 5c = 3s \quad \text{și} \quad S = 0 \quad c = 0 \quad 4f = 3s \tag{6''}$$

Cele două din urmă relații arată că punctele despre care este vorba reprezintă situația a două zguri binare, ale căror compoziții corespund formulelor chimice $3CaO \cdot 5SiO_2$ și $3FeO \cdot 8SiO_2$. Pe de altă parte, din însăși faptul că punctele lor figurative se găsesc în planul de bază al prismei de referință — plan pentru care $S = 0$ — urmează că cele două zguri sînt lipsite de putere desulfurantă. Aceeași concluzie este dealtfel valabilă pentru toate zgurile ale căror puncte figurative se află pe dreapta ce unește punctele $3CaO \cdot 5SiO_2$ și $3FeO \cdot 8SiO_2$ (ecuația 6'). Cu atît mai mare cuvînt, ea este valabilă pentru zgurile ale căror puncte figurative

cad mai spre vîrful SiO_2 decît dreapta în chestiune, căci în compozițiile tuturor acestora intră și un exces de silice liberă, peste cea pe care vor fi putut-o lega cantitățile prezente de FeO și de CaO, pe calea formării de entități inactive din punctul de vedere al desulfurării. Dintre acestea, prezența celor care corespund formulei $3CaO \cdot 5SiO_2$ a fost decelată deja în cursul lucrărilor precedente, din aceeași serie. Cît despre celelalte — adică cele cu formula $3FeO \cdot 8SiO_2$ — este de subliniat faptul că și ele au mai fost întîlnite și cu ocazia studiilor întreprinse de Traian Negrescu și Maria Bolgiu asupra puterii oxidante a zgurilor elaborării oțelurilor [5].

8. *Interpretarea fizico-chimică a rezultatelor geometrice.* Cele discutate pînă aci arată, în același timp, că zgurile care corespund fiecăreia dintre formulele $3CaO \cdot 5SiO_2$ și $3FeO \cdot 4SiO_2$ își au calcea angajată, în totalitatea ei, în formarea entităților silico-calcice, astfel încît ele nu pot exercita nici o acțiune desulfurantă asupra fontelor, în contact cu care ar fi topite.

Pe de altă parte, este de observat că diferitele zguri ale domeniului I, pe lîngă entitățile mai sus-menționate, mai conțin și ceva calce neasociată cu silicea. Proporția acesteia variază între zero (pentru punctele figurative care cad pe dreapta $3CaO \cdot 5SiO_2$-$3FeO \cdot 8SiO_2$), și 100% (pentru vîrful CaO, al triunghiului de bază). În schimb însă, oxidul feros, conținut în aceleași zguri este, în întregime, angajat — ca și o parte din silicea prezentă — sub forma de grupări $3FeO \cdot 8SiO_2$ și respectiv $3CaO \cdot 5SiO_2$.

Urmează așadar ca acțiunea desulfurantă a tuturor zgurilor domeniului I trebuie atribuită exclusiv unei părți din calcea pe care o conțin și care, pentru acest motiv, s-ar putea numi „calce desulfurantă". Aceasta reprezintă un prisos de calce, peste proporția care a fost necesară formării de entități $3CaO \cdot 5SiO_2$, prin asociere cu un rest din silicea prezentă și anume a restului rămas după angajarea întregii proporții de oxid feros din zgură în grupări $3FeO \cdot 8SiO_2$.

9. *Deplasarea calcei de către oxidul feros.* Ansamblul constatărilor de mai sus, alături de o scrutare mai îndeaproape a relației cantitative (6), arată că orice cîtime de oxid feros, adăugată uneia oarecare din zgurile domeniului I — în timp ce aceasta se găsește în stare topită — deplasează o proporție corespunzătoare din calcea angajată în grupări $3CaO \cdot 5SiO_2$, făcînd-o disponibilă pentru desulfurare. Această substituire poate fi reprezentată printr-o ecuație chimică de forma

$$8(3CaO \cdot 5SiO_2) + 15FeO = 5(3FeO \cdot 8SiO_2) + 24CaO \qquad (7)$$

O atare concluzie este, desigur, de natură să frizeze „bunul simț comun" al metalurgiștilor, obișnuiți să considere că, dimpotrivă, calcea este cea care dizlocă „fierul" din „combinațiile" lui cu silicea, din zgurile topite. Astăzi, după ce această „axiomă" a fost transcrisă, vreme de cîteva decenii, dintr-un tratat de Siderurgie într-altul, ar fi greu de stabilit dacă ea se datorește unei simple considerații de „bazicitate" relativă, transpusă din chimismul reacțiilor din soluțiile apoase, dacă provine din obișnuita confuzie între reacțiile calcei și ale magneziei

— dar care sînt totuși destul de diferite [1 b] — sau dacă nu este vorba decît de o insuficientă adîncire a urmărilor unei suprapuneri de efecte, între două serii de fenomene — unele datorite reacțiilor oxizilor FeO și MnO cu silicea, iar celelalte reductibilităților lor relative — care urmează două ordini diametral opuse.

Dizlocarea calcei din asocierile ei cu silicea, în zgurile topite, a fost de altfel pusă în evidență încă din 1936, cu ocazia unor cercetări asupra puterii oxidante a zgurilor de oțelărie, întreprinse de autor în colaborare cu W e l t o n J. C r o o k [10]. Ea este întărită prin constatarea, relevată cu ocazia unor studii ulterioare, asupra aceluiași subiect, reluat mai de curînd în colaborare cu M a r i a B o l g i u [5]. Cu această din urmă ocazie, s-a arătat de altfel, între altele, că posibilitatea de substituire a diferiților cationi, unii prin alții, urmează aceeași ordine ca și mărimea razelor lor

Cationul	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}
Raza ionică (Å)	0,65	0,75	0,80	0,94

ceea ce denotă că forțele de legătură, care asigură stabilitatea grupărilor cationi cu anionul SiO_4^{4-}, sînt de natură electrostatică.

10. *Prezentarea și discutarea rezultatelor pentru domeniul II.* Cele arătate deja, cu privire la domeniul I al diagramei SiO_2-CaO-FeO (fig. 3), conduc la concluzia că toate zgurile, ale căror puncte figurative se proiectează, pe baza prismei de referință, în domeniul II, își au toată silicea saturată printr-o parte din oxidul feros, pe cînd o altă parte a acestuia — și o dată cu el, toată calcea — rămîn disponibile pentru desulfurare. Prin urmare, dacă din totalitatea sulfului, determinat prin analiza chimică a fiecărei zguri în parte, se scade cantitatea legată cu calcea, se obține un rest care trebuie atribuit acțiunii desulfurante a oxidului feros. Efectuînd aceste calcule, pentru puținele zguri disponibile, din domeniul II, se găsește o medie de 25 mol. FeO, pentru 1 mol.S.

Această constatare se exprimă, în termeni algebrici, prin relația :

$$\text{(mol)} \quad 1\,500°C \qquad S_f = \frac{1}{25}\left(f - \frac{3}{4}s\right) \tag{8}$$

Pentru a cuprinde însă întreaga cantitate de sulf, conținută de fiecare din zgurile respective, expresia de mai sus trebuie completată prin termenul referitor la acțiunea desulfurantă a calcei, ceea ce o face să devină

$$\text{(mol)} \qquad S = \frac{1}{25}\left(f - \frac{3}{4}s\right) + \frac{1}{12{,}50}c \tag{8'}$$

formulă care poate servi la calculul cantității totale de sulf, absorbită — în condițiile în care s-au făcut experiențele — de oricare zgură a domeniului II.

După cum se poate constata foarte ușor, relația (8′) nu este, în definitiv, decît ecuația unui al doilea plan de echilibru, privitor

la desulfurare și anume la cea exercitată de zgurile domeniului II. Planul în chestiune poate fi definit, pe de-o parte prin dreapta $12{,}50\,CaO \cdot S - 3FeO \cdot 8SiO_2$ — care este intersecția lui cu cel din domeniul I — și prin punctul cu cota $S = 100/25 = 4$, situat pe muchea FeO, a prismei de referință.

Acțiunea desulfurantă a unui mol FeO, la 1 500°C, pare așadar a fi numai jumătate (100/25) din a unui mol CaO (100/12,50). Un calcul de economie, făcut pe bază de date numerice din practică, arată de altfel că substituirea oxidului feros în locul calcei, în entitățile silicioase ale zgurilor de furnal înalt, deși mai puțin dezavantajoasă decît pare la prima vedere, nu poate prezenta nimic comparabil cu rezultatele economice ale substituirilor prin magnezie, analizate într-unul dintre memoriile anterioare [1 b].

Pe de-altă parte, este de observat că cifra privitoare la acțiunea desulfurantă proprie a oxidului feros nu este decît aproximativă, întrucît rezultă din coroborarea unui număr prea redus de date numerice, privitoare — și acelea — la niște zguri care, după toate aparențele, nu au putut ajunge la starea de echilibru.

11. *Erori și abateri.* Rezultatele obținute prin recalcularea cantităților de sulf (moli), cu ajutorul formulelor (7) și (8′), pentru toate zgurile studiate, sînt înscrise în penultima coloană a tabloului nr. 2, ultima indicînd diferența dintre aceste cifre și cele care reprezintă datele de analiză. Examinînd aceste cifre, se constată că, pentru zgurile domeniului I, diferența medie între valorile calculate și rezultatele analizelor este de 0,032% pentru diferențele pozitive și de 0,039% pentru cele negative. Media generală a tuturor diferențelor este de 0,007%, în valoare absolută, ceea ce reprezintă o aproximație mulțumitoare, dacă se ține seama de multiplicitatea cauzelor de erori, pe care le comportă studiul oricărei probleme din domeniul silicaților [8].

În legătură cu acestea, este de observat că un conținut de 3% S în moli corespunde, în cazul zgurilor studiate, la circa 1,8% în greutate, și prin urmare că abaterile medii ar fi fost reduse în aceeași măsură dacă s-ar fi exprimat toate analizele în procente ponderale, în locul celor moleculare.

12. *Considerații asupra stării sulfului în zgurile lichide.* După cum s-a văzut, din cele ce preced, zgurile oricăruia din sistemele studiate sînt — sau nu sînt — capabile să exercite o acțiune desulfurantă, după cum conțin — ori nu conțin — un prisos de calce, peste proporția necesară angajării totalității silicei prezente în formarea de entități inactive $3CaO \cdot 5SiO_2$. Acestea pot fi însoțite și de alte grupări inactive — $4MgO \cdot 5SiO_2$, $3FeO \cdot 8SiO_2$, $3MnO \cdot 10SiO_2$, ș.a. — atunci cînd e vorba de zguri complexe. Situația este de altfel absolut aceeași și în cazul zgurilor obișnuite din practica furnalelor înalte, deși acestea conțin, în mod curent, numai proporții reduse de MgO, FeO, MnO etc.

Prin urmare, conținuturile în sulf, calculabile cu ajutorul formulei (6), reprezintă cantitățile maxime din acel element, pe care o zgură și-le

poate *asocia*, prin absorbție — adică pe cale activă — cînd este pusă în contact cu o sursă adecuată, cum ar fi de exemplu o fontă topită, susceptibilă de a ceda sulful cu relativă ușurință. În masa zgurii, sulful astfel absorbit se leagă cu entitățile constitutive ale ei care, prin însăși constituția lor, au o sarcină electropozitivă necompensată, provenită dintr-un surplus de calce peste cea necesară formării entităților inactive. Este de la sine înțeles că, în stadiul actual al cunoștințelor asupra stării lichide a materiei, nu se poate preciza nici dacă acel exces de calce este absolut liber, conform vederilor lui H. Schenk [4], ori dacă este asociat — mai mult sau mai puțin energic — cu încă alți ioni, pentru a forma blocuri reticulare de oarecare întindere, și nici dacă, asociată fiind în asemenea blocuri, se desprinde sau nu de ele, în momentul asocierii ei cu sulful.

Este de asemenea de așteptat ca o zgură lichidă, chiar dacă va fi devenit inactivă față de sulf — de pe urma compensării sarcinilor electrostatice pozitive, datorite calcei, cu cele negative, datorite sulfului absorbit — să fie totuși capabilă să mai *primească* — deci pe cale *pasivă* — un surplus de sulf, care i-ar fi încorporat de exemplu într-adins, ca în cazul unora dintre cercetările întreprinse în problema activităților. Un asemenea exces de sulf nu poate fi însă decît *tolerat* în masa zgurii, în care va fi deci și mai puțin energic legat de celelalte particule materiale constitutive, dacă va exista efectiv o asemenea legătură. În orice caz, el va fi mai ușor de cedat decît cel corespunzător *capacității de absorbție* pentru sulf, a zgurii respective.

Oricare ar fi însă starea sulfului în zgura lichidă, în cursul procesului de solidificare, se vor putea forma, în anumite ocazii — potrivit diagramei de echilibru a sistemului Ca-O-S, necunoscută încă — compuși *chimici* definiți, caracteristici stării solide, a căror formulă chimică — CaS, FeS, sau oricare alta — nu este neapărat necesar să-și găsească o corespondență în starea lichidă.

13. *Considerații asupra constituției băilor metalice lichide.* După cum ionii care alcătuiesc zgurile topite se pot lega unii cu alții, pentru a forma grupări ionice, purtătoare de sarcini electrostatice, care nu sînt decît în mod excepțional compensate, este a fortiori probabil ca asemenea grupări să se formeze în materialele metalice topite, dînd loc la fenomene de felul celor discutate mai sus.

În sprijinul acestei ipoteze, vin constatările făcute de către R. A. Karasev și A. M. Samarin [11], precum și cele discutate de C. W. Sherman și J. Chipman [12], pe baza rezultatelor obținute de către J. P. Morris în colaborare atît cu A. J. Williams [13], cît și cu R. C. Buehl [14]. Aceste rezultate au arătat că solubilitatea sulfului, în băile de fier lichid, depinde de prezența — și de proporțiile — elementelor însoțitoare (C, Si, Mn etc). Această constatare trebuie interpretată, credem, în sensul că, atît în fonte și în oțeluri, cît și în băile de metale topite, în general, intervine formarea unor grupări, de felul celor a căror prezență a fost decelată deocamdată numai în zgurile lichide, și în care sînt posibile substituiri, ale unora dintre ioni, prin alții, mai

activi decît ei. Prin urmare, după cum formarea de asemenea grupări, care are loc în masa fontei, în mod independent de ceea ce se întîmplă în zgură — și despre care, pînă astăzi, nu se știe aproape nimic — este mai activă, sau mai puțin activă, decît formarea entităților sulfuroase din zgură, ea lucrează fie împotriva desulfurării, fie în favoarea ei.

Ceva mai mult, se poate întîmpla și aci ca fonta lichidă să ajungă să conțină, nu numai sulf legat printr-un asemenea mecanism, dar și oarecare proporții de sulf activ, adică ușor de cedat, în caz de contact cu o zgură adecuată. Un asemenea exces de sulf n-ar fi asociat, în masa băii metalice, decît eventual prin legături foarte slabe.

Prin urmare, atît baia de metal topit, cît și zgura, pot ajunge — în anumite condiții, dependente de compozițiile lor — să conțină, fie una, fie cealaltă, fie amîndouă, cîte un exces de sulf peste cel pe care-l poate absorbi și lega, în condiții normale, fiecare din ele. Un asemenea exces va putea fi cedat, cu mai multă ușurință, celuilalt mediu în contact, dacă acela dispune de un excedent de sarcini pozitive necompensate.

14. *Observații cu privire la repartiția sulfului între zguri și băile metalice.* Rezultatele la care au condus, pînă azi, cercetările din seria în care se încadrează lucrarea de față — alături de cele care conturează, deocamdată numai în linii mari, alcătuirea grupărilor ionice, din care sînt constituite zgurile lichide — au repercusiuni directe și în problema repartiției sulfului între zgurile și băile de fontă topită, căreia îi dau o înfățișare destul de diferită de cea sub care este privită astăzi.

În adevăr, este de observat că un asemenea coeficient nu poate avea, decît eventual numai în condiții bine determinate, caracterul de generalitate care i se pretinde în Metalurgie și că, în mod obișnuit, el depinde de o serie de factori, asupra cărora poate că nu s-a insistat îndeajuns pînă în prezent. Astfel, este de presupus că mulți dintre tehnicienii din uzine nu-și dau seama de faptul că valorile practice, atribuite în mod curent „coeficientului de repartiție", pentru o anumită categorie de procese, depind totuși de cantitatea totală de sulf prezentă în cuptor, adică de suma celor din baia metalică și din zgură. Din acest punct de vedere, este foarte probabil ca confuzia, semnalată nu prea demult, de către F. L. Robertson, C. H. Bacon și J. W. Till [15] să nu reprezinte nicidecum un caz izolat.

Socotim, de asemenea, ca foarte îndoielnică fundamentarea științifică a unui coeficient numeric, a cărui valoare este circa 8 în cazul procedeului Martin bazic, dar variază între 50 și 100 pentru cazul furnalului înalt și poate ajunge la 400, cînd este vorba de cercetări de laborator [16].

De altfel, a determina un coeficient de repartiție, în accepțiunea pe care o are acest termen în Chimia fizică, nu înseamnă a calcula — așa cum se face prea adeseori în problemele de desulfurare — un simplu șir de valori numerice ale raportului $(S)/[S]$, fără nici o corelație fenomenologică între ele, și aceasta chiar și dacă rezultatele obținute sînt prezentate sub forma unor grafice, în proiecție cotată, în funcție de compoziții.

Cu alte cuvinte, noțiunea de coeficient de repartiție, împrumutată din Chimia fizică, unde se referă numai la *soluții ideale*, nu se poate trans-

pune în cazul silicaților topiți, care nu pot fi considerați, nici pe departe, ca atari, din cauza asociațiilor care intervin între ionii lor. Această lipsă de valabilitate a mai fost, de altfel subliniată — fără a i se stabili cauzele — de numeroși alți cercetători. Acesta este de altfel motivul care face pe profesorul J. C h i p m a n să n-o considere decît drept „o metodă practică de calcul aproximativ, bazată pe o ipoteză, care e mai degrabă un simplu expedient, menit să permită ghicirea valorilor adevăratelor mărimi fundamentale, care sînt potențialele chimice și activitățile" [17].

Părerea noastră este că, dacă s-ar găsi necesară păstrarea noțiunii de coeficient de repartiție, ea nu ar putea avea caracterul care i-se atribuie decît eventual pentru cazul cînd, atît baia metalică topită, cît și zgura ar conține sulf activ, adică proporții de sulf care să depășească capacitățile lor de *absorbție* — ori, ceea ce este același lucru, de *reținere* — pentru acest element. În asemenea condiții, este într-adevăr de așteptat ca coeficientul de repartiție să depindă numai de temperatură. Pe cît se pare însă, nici una dintre cercetările de pînă astăzi nu se referă la un asemenea caz, care nici n-ar putea interesa de altfel prea mult preocupările practice.

În schimb, problemele care se pun în uzine se referă la cazul în care o baie metalică, cu un conținut de sulf inacceptabil, trebuie desulfurată cu ajutorul unei zguri capabile să mai absoarbă încă sulf, peste cel pe care eventual l-ar conține. Părerea noastră este însă că, pentru rezolvarea unor astfel de probleme, noțiunea de „*capacitate de absorbție* pentru sulf", a unei zguri de compoziție dată — noțiune introdusă în cadrul prezentei serii de lucrări — este cu mult mai adecuată și că determinarea valorilor coeficientului k_T, pentru diversele temperaturi de lucru, permite calcule numerice cu mult mai edificatoare pentru practică. De altfel, acea noțiune nu este decît rezultatul unui mod nou de a considera ceea ce se chiamă azi un „coeficient de activitate termodinamică", și anume un mod care pune această noțiune în legătură cu fenomenele structurale, prin faptul că exprimă activitatea sub forma unui produs de doi factori, dintre care unul — coeficientul de activitate, k_T — depinde numai de temperatură, iar celalt, concentrația termodinamică, — $(c - \Sigma k \cdot p)$ — numai de compoziții.

15. *Observații cu privire la limita posibilității de a desulfura o baie metalică de compoziție dată.* Față de cele discutate mai sus, se pune problema limitei pînă la care o baie metalică de compoziție dată își poate ceda sulful către o zgură care ar fi capabilă să-l absoarbă în întregime. Cu alte cuvinte, se pune problema dacă — și în ce condiții — o baie metalică poate ceda nu numai sulful activ, adică cel pe care-l conține, pentru a spune așa, în surplus, ci și pe cel legat într-un mod mai serios de rețeaua cristalină a particulelor sale.

O indicație, în această privință, rezultă din examinarea rezultatelor obținute de J. T a y l o r și de J. J. S t o b o, cu prilejul unor cercetări, de dată recentă [18], asupra repartiției sulfului între zgurile de furnal înalt și băile metalice în contact. Tabloul nr. 2, din lucrarea respectivă (pag. 363), arată proporțiile de sulf, determinate după desulfurare, atît în băile de fontă, cît și într-o serie de zguri, făcînd parte din sistemul

cuaternar SiO_2-CaO-FeO-Al_2O_3. Autorii menționați au căutat să realizeze echilibrul corespunzător temperaturii de 1 500°C, venind din ambele părți, adică făcînd adause sulfuroase, în unele cazuri în zgură și în altele în fontă.

Încercînd aplicarea formulei (6) pentru diferitele date numerice din tabloul mai sus citat, se constată că se obțin rezultate satisfăcătoare, în ceea ce privește conținuturile în sulf, în toate cazurile în care adausele sulfuroase s-au introdus în zgură, aceasta fiind capabilă să-și pună complet în valoare capacitatea de absorbție pentru sulf.

Dimpotrivă, ori de cîte ori adausele sulfuroase s-au introdus în baia metalică, cantitatea de sulf absorbită de zgură a fost mai mică decît cea calculată cu ajutorul aceleiași formule. Aceasta arată că, în cazurile respective, zgura n-a putut absorbi tot sulful corespunzător capacității ei, o parte din acesta fiind reținut, de către fontă, într-un mod mai energic decît cel care a putut totuși fi absorbit de zgură. Constatări de același fel sînt de făcut, de altfel, și cu privire la rezultatele experiențelor de desulfurare, efectuate de aceiași cercetători în creuzete cărbunoase (tabloul nr. 3, pag. 362), ținînd seama de temperaturile la care s-a lucrat, în fiece caz în parte.

În schimb, rezultatele desulfurărilor practicate asupra unor zguri industriale (tabloul nr. 5, pag. 366), deși nu au indicate temperaturile de lucru, par a fi în foarte bună concordanță cu cele pe care le dă aplicarea formulei (6).

O altă concluzie, de tras din concordanțele mai sus menționate — și încă din multe altele, constatate cu ocazia unor comparații similare — este aceea că formula (6) dă într-adevăr capacitatea reală de absorbție, pentru sulf, a zgurilor la care se referă și deci că fonta — foarte silicioasă — de care s-a făcut uz în toate experiențele pe baza cărora a fost stabilită, își avea tot — sau aproape tot — sulful neangajat sub forma de entități inactive, ceea ce a făcut ca el să poată fi absorbit întotdeauna cu ușurință.

Din punctul de vedere al confruntărilor de rezultate, este regretabil că experimentările autorilor citați [18] nu s-au extins și asupra unor zguri din domeniul II, ceea ce ar fi permis o punere la punct a puterii desulfurante a oxidului feros, cifra 100/25 = 4 fiind prezentată aci sub toate rezervele.

Cît despre rezultatele lucrărilor, deosebit de interesante, ale altor cercetători — și în special ale celor datorite profesorilor John Chipman și F. D. Richardson [15] și colaboratorilor lor — ele se pot alătura mai greu celor prezentate aici, pentru că se referă la zguri de oțelărie, care nu pot ajunge niciodată la limita de saturație în sulf, din cauza insuficienței proporțiilor acelui element în băile metalice în contact. Ceva mai mult, aceste băi conțin întotdeauna ceva oxigen și în același timp, proporții de carbon neînsemnat de mici față de cele din fonte; iar zgurile respective sînt incomparabil mai bogate în FeO decît cele de furnal înalt. Aceste împrejurări sînt de natură a schimba întru cîtva aspectul problemei, dacă nu chiar și unele dintre reacțiile pe al căror ansamblu se bazează desulfurarea.

16. *Observații cu privire la forma curbelor de activitate termodinamică*

Din faptul că silicații topiți nu sînt nici soluții ideale și nici soluții regulate

rezultă că nu există nici o rațiune care să necesite a priori ca curbele care dau variațiile coeficienților de activitate, în funcție de compoziții, să aibă anumite forme, mai dinainte stabilite (exponențiale, curbe de gradul al doilea etc.) și, tot așa, nici un motiv care să le împiedice de a fi niște simple linii drepte.

Dimpotrivă, faptul că ionii zgurilor lichide se asociază între ei, pentru a forma grupări cu compoziții bine definite, arată că regulele asocierilor lor trebuie să fie foarte analoge cu „legea proporțiilor definite" din Chimia clasică și deci să se exprime prin ecuații de gradul întîi, adică tocmai prin linii drepte.

Pe de altă parte, dacă unele tipuri de soluții sînt dotate cu reactivitate, iar altele nu, aceasta arată că curbele în chestiune, oricare ar fi forma lor, trebuie să meargă la zero — adică să intersecteze axa absciselor — în punctele care corespund entităților inactive. Cu alte cuvinte, curbele de reactivitate nu se pot prelungi dincolo de abscisele grupărilor inactive. În cazurile în care totuși s-ar constata existența unor activități și dincolo de asemenea puncte de reactivitate nulă, acele activități nu se vor mai putea înscrie tot pe aceeași curbă, pentru că ele trebuie să se refere la soluții de un alt tip decît primele și deci să aibă o lege de variație diferită de a lor. Prin urmare, în cazul soluțiilor neideale, curbele de activitate *nu pot tinde asimptotic* la zero, spre nici unul din capetele diagramelor de compoziție ale sistemelor la care se referă.

17. *Observații privitoare la problema activității oxidului feros.* Faptul că zgurile de oțelărie conțin întotdeauna proporții de FeO cu mult mai mari decît cele de furnal înalt face ca silicea zgurilor de oțelărie să fie întotdeauna angajată, în totalitatea ei, numai cu oxid feros, o parte din acest oxid rămînînd totuși în exces, și prin urmare disponibil — alături cu calcea, și eventual cu alți oxizi — pentru alte acțiuni. Deși necunoscută pînă astăzi, această stare de lucruri a făcut să apară ca verosimile concluziile unora dintre cercetările întreprinse atît în problema repartiției sulfului între zgurile respective și băile de oțel, cît și în aceea a activității oxidului feros — respectiv a oxigenului — în cele două medii fluide.

Cu toată eleganța soluțiilor formulate pînă azi în aceste două chestiuni, este totuși de remarcat că, pentru a se putea trece peste unele dintre dificultățile întîlnite în calculul activităților termodinamice, s-a recurs la formularea unor ipoteze, care nu pot fi întotdeauna susținute. Astfel, de exemplu, s-a presupus că zgurile lichide ar conține — chiar ca atari — unii dintre compușii care nu se formează totuși în masa lor decît în cursul răcirii lor foarte lente, cum ar fi cazul silicatului bicalcic — $2CaO \cdot SiO_2$ — și al feritului monocalcic — $CaO \cdot Fe_2O_3$ [19]. Este știut însă că, dintre aceștia, primul nu se poate întîlni decît numai în zgurile de *anumite* compoziții și numai *în curs de solidificare*, adică sub linia liquidus. Cît despre cel de-al doilea, prezența lui n-a putut fi decelată, nici chiar ca începuturi de cristalizare, în zgurile vitroase [10].

Introducerea unor asemenea ipoteze, deși simplifică lucrurile în anumite cazuri particulare, nu face totuși altceva decît să transforme o dificultate, întîlnită în cadrul problemei pe care voiesc să o clarifice, într-o

altă dificultate dinafara ei, astfel încît nu poate conduce niciodată la rezolvări propriu-zise ale chestiunilor discutate. În adevăr, dacă se atribuie o stabilitate, în zgurile lichide, silicatului bicalcic, rămîne de explicat pentru ce alți ortosilicați — ca de ex. $2FeO \cdot SiO_2$, $2MnO \cdot SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$ — nu au și ei stabilități asemănătoare. Considerente de același fel ar trebui de altfel să ducă la părăsirea încă și a altor ipoteze, dovedite ca lipsite de fundament, cum este cazul, de exemplu, cu unele concluzii de ale teoriei lui H. Schenk [4], care se mai întîlnesc uneori în lucrări de dată recentă și conform cărora zgurile lichide ar conține unele dintre speciile mineralogice întîlnite în zgurile solide, sau în masa metalelor solide — $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$, FeS, MnS, CaS etc. — fie chiar și într-o presupusă stare de disociere progresivă.

Pe de altă parte, tratarea din punct de vedere strict termodinamic, a problemelor întîlnite în studiul reacțiunilor zgurilor metalurgice topite, deși ține seama — prin introducerea unui coeficient de activitate — de faptul că zgurile lichide își au și ele structurile lor proprii, nu a ajuns — sau nu a încercat — totuși deocamdată să stabilească configurațiile acelor structuri. În schimb, aplicarea principiilor termodinamicei a dus, aproape în toate cazurile studiate, la constatarea unor abateri atît de la legea lui Raoult, cît și de la alte legi ale Chimiei fizice, privitoare la soluțiile ideale, sau la cele regulate.

Unora dintre abaterile de acest fel nu li-s-a putut găsi, în stadiul de azi al cunoștințelor, nici măcar o interpretare plauzibilă. Așa este, de exemplu, faptul — pus în evidență de către profesorul J. Chipman, împreună cu colaboratorii săi, K. L. Fetters [16] și C. E. Taylor [19] — că activitatea oxigenului, într-o zgură cu 30% FeO, este aceeași ca și într-una cu 80% FeO, și în care valoarea raportului dintre calce și silice este aproape aceeași. Constatările de acest fel nu fac totuși decît să pună în evidență, o dată mai mult, necesitatea de a se ține seama și de legăturile care se stabilesc, în masa zgurilor, între diferitele specii de ioni prezenți. În ceea ce privește cazul citat, de exemplu, este lucru știut [5] [12 c] că în zgurile sistemului SiO_2-CaO-Oxizi de fier, o parte din oxidul feros se leagă cu silicea, formînd entități inactive, pe cînd restul își ajustează compoziția în așa mod încît raportul FeO/Fe_2O_3 să păstreze o anumită valoare — și anume una foarte mică — dacă temperatura rămîne constantă, ori chiar într-un anumit interval de temperatură. Este deci foarte posibil ca activitatea luată în considerare în unele lucrări de felul celor citate mai sus să fie diminuată din cauza proporției de oxigen angajate în asemenea grupări inactive.

18. Încheiere. Rezultatele prezentei lucrări — alături de ale celor precedente, din aceeași serie — au dus la stabilirea compozițiilor chimice ale unora dintre grupările formate pe cale de legături între ionii zgurilor metalurgice topite. Ele permit în același timp schițarea, deocamdată numai în linii generale, a configurațiilor și a mecanismelor de formare, pentru unele dintre grupările de ioni, din masa soluțiilor lichide, care sînt de fapt toate zgurile metalurgice topite. Aceleași rezultate arată că, dintre aceste soluții, unele sînt dotate cu activitate, în ceea ce privește

desulfurarea, pe cînd altele nu pot lua parte la acest proces. Indicațiile de pînă acum arată că, atît în formarea grupărilor de ioni, despre care este vorba aici, cît și în determinarea proprietăților și reacțiunilor lor, sarcinile și razele ionilor joacă un rol precumpănitor.

Introducerea considerentelor de ordin structural, ca factor nou în cercetările referitoare la fizico-chimismul zgurilor lichide, permite interpretarea unora dintre problemele rămase nelămurite pînă la ora actuală, precum și precizarea cîtorva corective de adus punctului de vedere adoptat, în mod obișnuit, în studiul lor și al altora.

În aceeași ordine de idei, concepția unor grupări de particule materiale — cu configurații și cu compoziții fixe — și incapabile de a participa, cel puțin la unele dintre acțiunile zgurilor topite, este de natură a pune o imagine plastică la baza noțiunii de *activitate termodinamică*, care n-a fost legată pînă astăzi, în nici un chip concret, cu structura materiei lichide. Pe această cale, se dă un sens material — și în același timp o justificare — noțiunii de *coeficient de activitate*, noțiune mult folosită astăzi, dar a cărei imperfecțiune, îndeajuns de cunoscută, apare în mod pregnant ori de cîte ori i se încearcă aplicarea efectivă la calcule numerice.

Interpretarea dată acestei noțiuni nu se traduce, de altfel — în calculele de activități și în formulele termodinamice folosite astăzi — decît prin înlocuirea unui coeficient de înmulțire printr-un termen de scădere. Cu alte cuvinte, este vorba de o constantă, a cărei scădere din concentrații este pe deplin justificată prin rezultatele de pînă aici și care este pusă în directă legătură cu materia, în starea în care aceasta participă la toate procesele din practica metalurgică, adică în *stare lichidă*.

Laboratorul de metalurgie al Institutului Politehnic din București.

Centrul de Cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

ОБЕССЕРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

V. СПОСОБНОСТЬ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ SiO_2-CaO-FeO В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 1 500° АБСОРБИРОВАТЬ СЕРУ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Предыдущие исследования автора [1a — 1d], относящиеся к обессеривающей способности доменных шлаков, показали, что максимальная пропорция серы, которую жидкий шлак системы SiO_2CaO-MgO-Al_2O_3 может абсорбировать при обессеривании в условиях равновесия расплавленного чугуна выражена соотношением:

(мол) $$S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m \right) \right] \qquad (2)$$

В этом выражении фактор в скобках представляет термодинамическую концентрацию извести рассматриваемого шлака, то есть разность между тотальной известью и известью, вовлеченной в образование неактивных веществ, так как это будет показано дальше.

С другой стороны, фактор k_T соответствует так называемому в современной литературе об активности различных составных веществ шлаков «коэффициенту активности» извести в том же шлаке.

Однако, коэффициент k_T не связывается с гипотетическим образованием соединения, обозначаемого CaS. Он представляет эффективную способность чистой извести абсорбировать серу, и находится в такой зависимости от абсолютной температуры, которая может быть выражена логарифмическим уравнением:

$$\text{(мол)} \qquad \log_e\left(1+\frac{1}{k_T}\right) = \log_e\left(1+\frac{c}{S}\right) = 4{,}30\,\frac{2\,873-T_i}{T_i}. \qquad (4)$$

Целью настоящего исследования являлось расширение, если это возможно, области применения соотношения (2) путем включения в него еще одного члена, относящегося к закиси железа, которая всегда присутствует в промышленных доменных шлаках, хотя и в незначительном количестве. С этой целью, автор определил обессеривающую способность при 1 500° 50 синтетических шлаков системы SiO_2-CaO-FeO, используя методику, почти идентичную методике, использованной в предыдущих исследованиях. Сопоставление полученных результатов показывает, что изобразительные точки составных частей различных «синтетических шлаков» как в тетраэдрической системе координат, так и в квантированной проекции (рис. 3) лежат в двух плоскостях равновесия обессеривания при 1 500° и выражены следующими уравнениями:

$$\text{(мол)} \qquad S = \frac{1}{12{,}50}\left[c-\frac{3}{5}\left(s-\frac{8}{3}f\right)\right] \qquad (6)$$

$$\text{и } S = \frac{1}{25}\left(f-\frac{3}{8}s\right)+\frac{1}{12{,}50}c \qquad (8')$$

Из этих двух плоскостей, та которая относится к области небольших количеств закиси железа (1) соответствует обычным составам доменных шлаков. Так как коэффициенты выражения (6) те же, что и в соотношении (2), последнее можно дополнить членом, выражающим в уравнении (6) действие закиси железа из доменных шлаков так, что получается уравнение:

$$\text{(мол)} \qquad S = k_T\left[c-\frac{3}{5}\left(s-\frac{5}{4}m-\frac{8}{3}f\right)\right] \qquad (9)$$

Наряду с уравнением (4), это уравнение дает возможность вычислить максимальное количество серы, которое может быть абсорбировано в условиях равновесия при предварительно установленной температуре шлаком сложного состава, даже в случае когда он содержит еще и Al_2O_3.

Все полученные до сих пор результаты подтверждают установленное автором положение, что в кремнеземных жидких шлаках и при

отсутствии магнезии и окиси железа кремнезем соединяется с частью извести и образует неактивные с точки зрения обессеривания группы, содержание которых, проверенное по последним экспериментальным данным, соответствует формуле $3CaO \cdot 5SiO_2$. Этот состав идентичен составу главной эвтектики, системы SiO_2-CaO и остается неизменным в присутствии серы из чугуна с которым находится в контакте в температурном интервале (1 460°—1 575°).

Таким образом обессеривание обусловливается лишь одной частью извести и именно той, которая не вовлекается в состав групп $3CaO \cdot 5SiO_2$. Эта обессеривающая известь забирает в свою очередь части серы из чугуна и образует группы, природа которых отличается от природы групп известь-кремнезем, и состав которых, изменяющийся в зависимости от абсолютной температуры, дается уравнением (4). Это уравнение является именно тем математическим выражением кривой ликвации, которое включается в общую формулу Шредера и Анри Лешателье.

Любое количество магнезии, не превышающее известной пропорции (мол MgO/мол SiO_2=0,80), добавленное к любому простому шлаку SiO_2-CaO в жидком состоянии, замещает известь в химическом соединении $3CaO \cdot 5SiO_2$, и образует другие группы с составом $4MgO \cdot 5SiO_2$, в то же время представляющим и состав главной эвтектики системы SiO_2-MgO. Известь, вытесненная таким образом магнезией становится свободной для обессеривания. Добавки окиси железа производят аналогичный эффект, как и добавки магнезии, и приводят к образованию некоторых химических соединений с составом, соответствующим формуле $3FeO \cdot 4SiO_2$ или $FeO \cdot 3SiO_2$.

Порядок замещений такого рода соответствует ионным радиусам катионов:

катион	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2}
ионный радиус (Å)	0,65	0,75	0,80	0,94
образовавшиеся химические соединения	$4MgO \cdot 5SiO_2$	$3FeO \cdot 8SiO_2$	$3MnO \cdot 10SiO_2$	$3CaO \cdot 5SiO_2$

Любой избыток катионов по сравнению с количеством, необходимым для вовлечения всех присутствующих анионов SiO_4^{4-} в образовании групп соответствующих составов, остается свободным для обессеривания. Это последнее обусловливается образованием соединений различного характера или строения, состав которых зависит от абсолютной температуры. В частности, при 1 500° установленные составы соответствуют формулам $12{,}50CaO \cdot S$ и весьма вероятно $25FeO \cdot S$.

Совокупность этих результатов еще раз подтверждает установленный в предыдущих исследованиях автора факт, что плавленные шлаки и силикаты содержат сложные материальные частицы, лишенные химической активности в присутствии некоторых внешних факторов (сера, кислород), и составы которых, постоянные в достаточно широких пределах температуры, соответствуют главным эвтетикам различных бинарных систем с кремнеземом. Таким образом, лишний раз подтверждается, что жидкие шлаки не могут быть отождествлены с идеальными или даже с нормальными растворами. Вследствие этого к ним нельзя применить безразборно законы и понятия физической химии и, в част-

ности, те, которые относятся к коэффициенту распределения, к константам равновесия различных реакций, к их изменениям в зависимости от температуры и т. д.

Составы, указанные экспериментальными данными для различных компонентов, входящих в состав расплавленных силикатов, вызывают сомнение в правдоподобности самого существования некоторых реакций, считавшихся до сих пор основными в процессе обессеривания, а также в процессах, связанных с другим действием жидких силикатов.

Этот новый метод оценки состава жидких силикатов создает пластический материальный образ понятия термодинамической активности. Он дает в то же время возможность более правильного выражения этого понятия, заменяя коэффициент активности, используемый в настоящее время и являющийся фактором умножения, вычитаемым членом, значение которого выводится из состава неактивных веществ и, в некоторых случаях, из диаграммы термического равновесия.

С другой стороны, автор показывает, что полученные до сих пор экспериментальные результаты, повидимому, указывают на то, что силы, вызывающие образование неактивных веществ имеют электростатическую природу, что позволяет ему возражать против некоторых гипотез относительно состава жидких силикатов. В связи с этим он указывает, что ионные решетки могут образоваться не только путем механизма замещения, предложенного до сих пор [16], но и путем механизма внедрения (интерстициальные растворы) и даже путем обволакивания, вследствие поляризации. Этот последний механизм аналогичен механизму сольватации водных растворов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Положение плоскости равновесия обессеривания для системы SiO_2-CaO-Al_2O_3 при 1 425, 1 500 и 1 550°.

Рис. 2. — Положение плоскостей равновесия обессеривания при 1 500° для некоторых тройных систем SiO_2-CaO-MO.

Рис. 3. — Способность шлаков системы SiO_2-CaO-FeO абсорбировать серу при 1 500° (мол %).

POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU

V. CAPACITÉ D'ABSORPTION, POUR LE SOUFRE, DES LAITIERS DU SYSTÈME SiO_2-CaO-FeO, À L'ÉTAT LIQUIDE, À 1 500°C

(RÉSUMÉ)

Les recherches antérieures de l'auteur [1a — 1d], sur le pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau, ont montré que la proportion maximum de soufre qu'un laitier liquide, appartenant au système SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3, peut absorber, en désulfurant — en conditions

d'équilibre — un bain de fonte en contact, est déterminée par la relation quantitative :

$$\text{(moles)} \qquad S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m\right)\right] \tag{2}$$

où S, c, s et m représentent les fractions procentuelles molaires des teneurs du-dit laitier en S, CaO, SiO_2 et MgO.

Dans cette expression, le facteur entre parenthèses représente la concentration thermodynamique de la chaux, dans le laitier considéré, c'est-à-dire la différence entre la chaux totale et celle qui est engagée dans la formation d'entités inactives, ainsi qu'il sera expliqué plus loin.

D'autre part, le facteur k_T correspond à ce qu'on appelle „le coefficient d'activité" de la chaux, dans le même laitier, dans les travaux actuels sur l'activité des différentes substances constitutives des laitiers. Le coefficient k_T n'est cependent pas mis en rapport avec la formation hypothétique du composé défini CaS. Il représente la capacité effective d'absorption, pour le soufre, de la chaux pure et dépend de la température absolue, d'une manière qui peut être exprimée par l'équation logarithmique :

$$\text{(moles)} \qquad \log_e (1 + k_T) = \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = 4{,}30\ \frac{2\,873 - T_i}{T_i} \tag{4}$$

Le but des présentes recherches a été d'élargir, si possible, la validité de l'expression (2), par l'introduction d'un terme relatif à l'oxyde ferreux, toujours présent — bien qu'en des faibles proportions — dans les laitiers des hauts fourneaux industriels. A cet effet, l'auteur a déterminé le pouvoir désulfurant, à 1 500°C, d'une cinquantaine de laitiers synthétiques, du système SiO_2-CaO-FeO, en se servant d'une technique à peu près identique à celle qu'il avait adoptée lors de ses expérimentations antérieures. La corroboration des résultats obtenus montre que les points figuratifs des compositions des différents laitiers synthétiques — dans un système de coordonnées tétraédriques, aussi bien que dans la projection cotée de la figure 3 — se placent en deux *plans d'équilibre de la désulfuration* à 1 500°C, dont les équations sont :

$$\text{(moles)} \qquad S = \frac{1}{12{,}50}\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{8}{3}f\right)\right] \tag{6}$$

$$\text{et } S = \frac{1}{25}\left(f - \frac{3}{8}s\right) + \frac{1}{12{,}50}c \tag{8'}$$

De ces deux plans, celui qui se rapporte au domaine des faibles proportions d'oxyde ferreux (1) correspond aux compositions des laitiers courants des hauts fourneaux industriels. Les coefficients de l'expresion (6) étant les mêmes que ceux de la relation (2), cette dernière peut être com-

plétée par le terme qui, dans la relation (6), exprime l'action de l'oxyde ferreux dans les laitiers en question, de sorte qu'elle devient :

$$\text{(moles)} \quad S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f \right) \right] \tag{9}$$

A côté de l'équation (4), cette relation permet de calculer la quantité maximum de soufre qui peut être absorbée en des conditions d'équilibre, à une température fixée d'avance, par un laitier de composition complexe, tenant même de l'alumine.

L'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici confirme le fait, établi précedemment par l'auteur que, dans les laitiers siliceux liquides — et en l'absence de la magnésie et de l'oxyde ferreux — la silice s'unit à une partie de la chaux, pour former des groupements inactifs au point de vue de la désulfuration, et dont la composition, corrigée à l'aide des dernières données d'expérience, correspond à la formule $3CaO \cdot 5SiO_2$. Cette composition est d'ailleurs identique à celle de *l'eutectique principal* du système SiO_2-CaO et reste inaltérée — en présence du soufre de la fonte en contact — dans un intervalle de températures qui s'étend au moins entre les limites du domaine étudié jusqu'ici (de 1460°C à 1575°C).

La désulfuration n'est donc due qu'à une partie de la chaux, et notamment à celle qui n'est pas engagée dans la formation de groupements $3CaO \cdot 5SiO_2$. Cette *chaux désulfurante* engage, à son tour, une partie du soufre présent dans la fonte, pour former des groupements d'une nature assez différente de celle des entités calco-siliceuses et dont la composition — variable en fonction de la température absolue — est donnée par l'équation (4), qui n'est d'ailleure que l'expression mathématique d'une courbe *liquidus* s'encadrant dans la formule générale de Schröder-Lechatelier.

Toute proportion de magnésie, au-dessous d'une certaine limite (moles MgO/moles $SiO_2 = 0{,}80$), ajoutée à n'importe quel laitier simple SiO_2 - CaO, pendant que celui-ci se trouve à l'état liquide, se substitue à la chaux des entitées $3CaO \cdot 5SiO_2$, pour former des groupements qui correspondent à la composition donnée par la formule $4MgO \cdot 5SiO_2$. Celle-ci est en même temps celle de l'eutectique principal du système SiO_2 — MgO. La chaux, disloquée de cette manière par la magnésie, devient *disponible* pour la désulfuration. Les additions d'oxyde ferreux ont un effet similaire à celui des additions de magnésie et conduisent à la formation d'entités qui correspondent à la formule $3FeO \cdot 4SiO_2$.

L'ordre de substitutions de ce genre est le même que celui des rayons ioniques des cations :

Cation	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}
Rayon ionique (A)	0,65	0,75	0,80	0,94
Entités formées	$4MgO \cdot 5SiO_2$	$3FeO \cdot 8SiO_2$	$3MnO \cdot 10SiO_2$	$3CaO \cdot 5SiO$

Tout excès de cations, par rapport à la quantité nécessaire pour engager la totalité des ions SiO_4^{4-} présents, dans la formation d'entités de composition correspondante, reste disponible pour la désulfuration. Cette

dernière action est due à la formation d'entités d'une nature — ou d'une configuration — différente, et dont la composition dépend de la température absolue. En particulier, à 1 500°C, les compositions établies jusqu'ici correspondent aux formules : 12,50 CaO ·S, et très probablement 25FeO ·S.

L'ensemble de ces résultats confirme, une fois de plus, le fait, constaté au cours de recherches antérieures du même auteur, que les laitiers et les silicates fondus contiennent des particules matérielles complexes, dépourvues d'actions chimiques, en présence de certaines actions extérieures (soufre, oxygène), et dont les compositions, constantes dans des intervalles de température assez étendus, correspondent aux eutectiques *principaux* des divers systèmes binaires à silice. Il en résulte, une fois de plus, que les laitiers liquides ne peuvent pas être assimilés aux *solutions parfaites*, ni même aux *solutions régulières*, et de ce fait, on ne peut leur appliquer, telles quelles, les lois et les notions de la Chimie physique, entre autres celles qui concernent le coefficient de partage, les constantes d'équilibre des différentes réactions, les variations de celles-ci en fonction de la température, etc. Les compositions, assignées par les données d'expérience aux entités faisant partie de la structure des silicates, fondus, mettent d'ailleurs en doute la véracité même de quelques-unes des réactions considerées jusqu'ici comme étant à la base de la désulfuration et de certaines autres actions des silicates liquides.

Cette nouvelle manière d'envisager la constitution des silicates liquides fournit une image plastique matérielle à la notion d'activité thermodynamique. Elle permet en même temps d'exprimer d'une manière plus juste cette dernière notion, en remplaçant le *coefficient d'activité*, usité aujourd'hui — qui est un facteur de multiplication — par un terme de soustraction, dont la valeur dérive de la composition des entités inactives et, en certains cas, des diagrammes d'équilibre thermique.

L'auteur montre, par ailleurs, au cours du mémoire, que les indications d'expérience, cueillies jusqu'ici, semblent indiquer que les forces auxquelles est due la formation des entités inactives seraient de nature électrostatique, ce qui lui permet de discuter quelques-unes des hypothèses émises jusqu'à présent sur la constitution des silicates liquides. A ce sujet, il montre que des réseaux ioniques peuvent être formés non seulement par le mécanisme de substitution, envisagé jusqu'ici, mais aussi par celui d'insertions et même par des enveloppements, dus à la polarisation, d'une manière analogue à la solvatation des solutions aqueuses.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Positions du plan d'équilibre de la désulfuration pour le système SiO_2-CaO-Al_2O_3 à 1 425°C, 1 500°C et 1 550°C.

Fig. 2. — Positions des plans d'équilibre de la désulfuration à 1 500°C pour quelques systèmes ternaires SiO_2-CaO-MO.

Fig. 3. — Capacité d'absorption pour le soufre, à 1 500°C, des laitiers du système SiO_2-CaO-FeO (mol %).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Traian Negrescu — *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt.*
1 *a.* I. *Capacitatea de absorpție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-aluminoase, la 1500°C.* — Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III, nr. 2—4, 1951, p. 385—401.

1 *b.* II. *Capacitatea de absorpție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-magneziene, la 1 500°C.* — Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. IV, nr. 3—4, 1952, p. 271—282.

1 *c.* III. *Capacitatea de absorpție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2—Al_2O_3—CaO$, în stare lichidă, la 1 460°C şi 1 550°C.* Studii şi cercetări de metalurgie. Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., t. I, 1956 (1), p. 49—64.

1 *d.* IV. *Influența adauselor de MgO asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului SiO_2-CaO-Al_2O_3, în stare lichidă, la 1 525°C şi 1 575°C.* Studii şi cercetări de metalurgie. Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., t. I, 1956, (2), p. 283—296.

2. Traian Negrescu, *Relații cantitative corespunzătoare echilibrului zgurilor lichide din creuzetele furnalelor înalte.* (În limba rusă). «Conferința asupra tehnicii experimentale şi a metodelor de cercetare la temperaturi înalte». Moscova 1956, (sub tipar).

3. V. P. Barzakowski, *Svoistva i struktura stekloobraznih veschestv v sviazzi s tehnologhiei proizvodstva stekla.* Stekloi keramika, 1954, nr. 2.

4. H. Schenk, *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse.* J. Springer, Berlin, t. I. 1932, t. II, 1934.

5. Traian Negrescu şi Maria Bolgiu, *Puterea oxidantă a zgurilor elaborării oțelurilor.*

5 a. I. *Relațiuni de echilibru, în zgurile sistemului SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3, în stare lichidă la 1 600°C, în absența fierului metalic.* Rev.-Univ. „C. I. Parhon" şi a Institutului politehnic din Bucureşti, nr. 2, 1953, p. 87—102.

5 b. II. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului SiO_2-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3, în stare lichidă la 1 650°C, în absența fierului metalic.*-Rev. Univ. „C. I. Parhon" şi a Inst. politehnic din Bucureşti, nr. 3, 1954, p. 177—186.

5 c. III. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului SiO_2-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3, în stare lichidă, la 1 675°C, în absența fierului metalic.* Buletinul Inst. politehnic din Bucureşti, t. 2. 1957. (sub tipar).

6. M. Rey, *Les idées modernes sur la constitution des laitiers fondus et l'activité thermodynamique des constituants des laitiers.* Centre d'études supérieures de la Sidérurgie, Metz, 1954.

7. Welton J. Crook, *The Series Iron Oxides-Lime,* J. Am. Ceramic Soc., t. 22, 1939, (10), p. 313—322. The Series Iron Oxides-Silica. Ibidem. 22. 1939 (10), p. 322—334.

8. W. Fischer u. S. Wolff, *Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle.* Stuttgart, 1951, p. 1—2.

9. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass.* J. Am. Chem. Soc., 54, 1932, p. 3841.

10 a. Tr. Négresco et W. J. Crook, *Sur les relations d'équilibre des oxydes du fer, dans les scories des fours d'affinage.* C.R. de l'Académie des Sciences, Paris, 202, 1936, p. 2154—2157.

10 b. Tr. Négresco et W. J. Crook, *Sur la constitution du système SiO_2-FeO-Fe_2O_3-CaO-(MgO).* Bull. Acad. Roumaine. 18, 1936, p. 69—73.

10 c. Welton J. Crook, *Recherches expérimentales sur la constitution minéralogique et sur l'action chimique des scories de l'élaboration de l'acier.* Teză de doctorat la Şcoala Politehnică din Bucureşti, 1936, 171 pag. J. Iron and Steel Inst. 137. 1938 (1), p. 318 A; Ceramic Abstracts, 18, 1939 (3), p. 86.

11. R. A. Karasev şi A. M. Samarin, *Activitatea sulfului în fierul lichid cu conținut de siliciu* (în limba rusă). Izvestia Akademii Nauk SSSR OTN, 1956 (3) p. 170—173.

12. C. W. Sherman et John Chipman, *Influence du phosphore sur l'activité da soufre dans le fer liquide.* Rev. de Métallurgie, 48, 1951, p. 613—618; Journal of Metals, 4, 1952 (6), p. 597—602.

13. J. P. Morris a. A. J. Williams Jr. *The Effect of Silicon on the Activity of Sulphur in Liquid Iron.* Trans. Am. Soc. Metals, 41, 1949, p. 1925.

14. J. P. Morris a. R. C. Buehl, *The Effect of Carbon on the Activity of Sulphur in Liquid Iron.* Trans. A.I.M.E., 188, 1950, p. 817.

15. F. L. Robertson, C. H. Bacon a. J. W. Till, *Low Sulphur Steel from High Sulphur Raw Materials and Fuel.* J. of Metals, 3, 1951 (11), p. 1 031—1 044.

16. Karl L. Fetters a. John Chipman, *Equilibria of Liquid Iron and Slags of the System CaO-MgO-FeO-SiO_2*. Trans. A.I.M.E., 145, 1941, p. 95.
17. F. D. Richardson a. C. J. B. Fincham, *Sulphur in Silicate and Aluminate Slags*. Proc. Royal Society, 223, 1954, Ser. A, p. 40—62; J. Iron and Steel Inst., 178 (I), 1954, p. 4—19.
18. J. Taylor a. J. J. Stobo, *The Sulphur Distribution between Blast-Furnace Slag and Metal*. J. Iron Steel Inst., 178 (IV) 1954, p. 360—368.
19. C. R. Taylor a. J. Chipman, *Equilibria of Liquid Iron and Simple Basic and Acid Slags in a Rotating Induction Furnace*. Trans. A. I. M. E., 154, 1943, p. 228 —247.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIE EXTRACTIVĂ

CONTRIBUŢII LA ÎMBUNĂTĂŢIREA TRATAMENTULUI PIROMETALURGIC AL CONCENTRATELOR PLUMBOASE

DE

ŞT. MANTEA, J. BUZINCU şi N. PETRESCU

Dezvoltarea procedeelor de preparare mecanică în general şi a flotaţiei selective în special, a produs o reală extindere a bazei de materii prime pentru metalurgia neferoasă.

Cu toate că prin aceste procedee din zăcăminte cu mineralizaţie foarte complexă şi conţinut metalic scăzut se obţin concentrate metalice bogate, prelucrarea metalurgică ulterioară a acestora nu a suferit schimbări esenţiale, ceea ce dovedeşte că procedeele de extragere nu au ţinut pas cu progresele realizate în tehnica preparării minereurilor.

Luînd ca exemplu cazul extragerii plumbului prin procedeul de prăjire şi topire reducătoare aplicat în uzinele noastre — cum de altfel se procedează şi în restul lumii — tratamentul folosit este acelaşi cu cel aplicat în trecut minereurilor extrase direct din mină. În asemenea condiţii, prezenţa în concentrate a unor impurităţi ca Zn,Cu,Sb,As,Bi, metale nobile etc., împreună cu marea volatilitate a compuşilor plumbului, produc nu numai o scumpire şi o complicare a procesului de extragere, dar duc la imobilizarea metalului principal — plumbul — într-o serie de produse intermediare, ceea ce face ca mai puţin de o treime din plumbul încărcăturei să poată ajunge în ciclul final de extracţie.

Într-adevăr, pentru a trage cît mai multe foloase din faptul că avem la dispoziţie concentrate bogate obţinute prin flotaţie, ar fi fost logic să trecem la schimbări radicale şi îmbunătăţiri esenţiale ale procesului metalurgic, adaptîndu-l la noua calitate de materie primă. În general ne-am mulţumit doar cu obţinerea unor transformări de ordin fizic, legate de faptul că aceste concentrate sînt pulverulente, iar după aceea le-am diluat, pentru a le trata in rocedeul clasic. Evident că modul acesta de lucru este în directă contrazicere cu eforturile preparaştilor, care se luptă pentru a obţine concentrate cît mai bogate şi a căror muncă este zădărnicită încă de la primul pas al prelucrării metalurgice [1].

Considerată în ansamblu, problema tratamentului metalurgic aplicat concentratelor plumboase prezintă diferite aspecte, care variază cu bogăția concentratelor, natura elementelor însoțitoare și proporția lor, condițiile locale etc. În cazul nostru, lăsînd la o parte căile care ar putea duce la modificarea radicală a procedeelor folosite astăzi, în cele ce urmează ne propunem a contribui la îmbunătățirea tratamentului metalurgic printr-o eliminare prealabilă a cuprului, zincului și antimoniului aflate ca impurități în concentratul plumbos, împiedicînd în felul acesta formarea de produse intermediare în proporție ridicată și ușurînd procesul de topire și afinare.

Ne-am preocupat în special de concentratele plumboase cu conținut ridicat de cupru (6—12 % Cu) și metoda inițiată de noi constă în separarea prealabilă a cuprului prin tratarea concentratelor prăjite, cu o soluție diluată de acid sulfuric.

În felul acesta se realizează o combinare a procesului hidrometalurgic cu cel pirometalurgic și partea principală în conducerea tratamentului este operația de prăjire care trebuie astfel făcută încît să favorizeze aducerea cuprului într-o formă solubilă (ca sulfat și oxid), care prin spălare cu acid sulfuric diluat să fie îndepărtat sub formă de sulfat de cupru.

Prăjirea poate fi făcută în cuptoare cu vatră sau în pat fluidizant [2] și poate fi condusă în sensul obținerii cuprului în majoritate ca CuO sau ca $CuSO_4$, aceasta depinzînd de modul de valorificare a cuprului din soluție : metal electrolitic sau folosirea lui ca săruri ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) pentru agricultură.

O sulfatizare înaintată a cuprului se obține prin prăjirea materialului mezit cu acid sulfuric. Cercetările de laborator făcute în această direcție folosind prăjirea în cuptor cu vatră a concentratelor, atît umezite cît și neumezite cu H_2SO_4, au permis eliminarea cuprului în proporție de 94 % și a zincului 80 %.

Încercările au fost făcute mai întîi asupra unui concentrat plumbos cu 10 % Cu, și care intră cu cel mai ridicat procent în alimentarea uzinelor noastre (40 % din total) și apoi cu alte două concentrate plumboase conținînd 7 % și 12 % Cu.

S-a stabilit că prăjirea în cuptoarele cu vatră trebuie făcută în patru trepte, la temperaturi pînă la 600°C, în atmosferă bine controlată, după un regim termic dinainte stabilit, avînd prima treaptă de încălzire sub 400°C.

Pentru stabilirea condițiilor de prăjire ne-am inspirat din metodele date de literatura de specialitate, ca aplicate în încercările semiindustriale din hidrometalurgia cuprului [3]. Am ținut însă seamă de prezența plumbului în cantitate mare, pentru care motiv am introdus prima treaptă de prăjire la temperatură joasă, iar pentru celelalte trepte de prăjire am avut în vedere prezența stibiului și obținerea unei sulfatizări înaintate. Condițiile de prăjire optime, așa cum rezultă din încercările de laborator sînt următoarele :

Treapta I 280—330°C. Pentru a împiedica aglomerarea materialului provocată de prezența sulfurii de plumb în cantitate mare, am introdus această treaptă de prăjire la temperatură joasă, sub 400°C. Împiedicarea ridicării temperaturii în această primă treaptă se obține și prin adăugare de minereu prăjit provenit dintr-o operație anterioară, obținîndu-se astfel

o diluare în sulf, iar Fe_2O_3 prezent acționînd ca un catalizor în sulfatizarea metalelor.

Treapta a II-a 380—430°C. Prăjirea lentă sub 450°C favorizează formarea sulfaților. Solubilizarea cuprului se bazează pe formarea oxidului și a sulfatului de cupru, care iau naștere la această temperatură, după reacțiile următoare :

$$2\ CuS + 3\ O_2 \rightleftarrows 2\ CuO + 2\ SO_2 \quad (1)$$
$$2\ SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ SO_3 \quad (2)$$
$$Cu\ O + SO_3 \rightleftarrows CuSO_4 \quad (3)$$

La temperatura de 400—450°C reacția (2) merge cantitativ spre dreapta.

Concomitent se sulfatizează și fierul, care apoi cu ridicarea temperaturii, începînd de la 400°C și în treptele următoare, se descompune eliberînd SO_3, care sulfatizează energic oxizii metalici prezenți.

Tot în această treaptă de temperatură stibina prezentă în concentrat (Sb_2S_3) se oxidează (la 400°C) și se transformă în Sb_2O_3, care apoi în treapta a IV-a la 575°C, se volatilizează, plecînd din concentrat.

Treapta a III-a 500 — 530°C. Urmărește descompunerea cît mai completă a sulfatului de fier în oxid insolubil (Fe_2O_3) și SO_3, acesta din urmă luînd parte activă la sulfatizarea cuprului și a celorlalte metale prezente.

Treapta a IV-a 530—575°C. În acest interval de temperatură se continuă descompunerea sulfatului de fier și deci sulfatizarea metalelor prezente și se produce, în același timp, volatilizarea Sb_2O_3. Temperatura nu trebuie să treacă peste 600°C pentru a nu avea loc formarea feritului de cupru care este insolubil.

Prăjirile efectuate în condițiile de mai sus au adus cuprul din concentrat în formă de oxid și sulfat (65% ca sulfat în cazul umezirii materialului cu H_2SO_4, și 48% fără umezire), iar prin spălare cu acid sulfuric diluat 2% și 5% a fost îndepărtat sub formă de sulfat de cupru.

Concentratul eliberat de cupru este apt a fi tratat, după o prăjire aglomerantă, în cuptorul de topire reducătoare, cu avantajele corespunzătoare unui minereu aproape lipsit de cupru (sub 0,7%).

Condițiile de prăjire stabilite mai sus favorizează, în același timp, eliminarea sub formă de prafuri volatile, a 60% din antimoniul conținut în concentrat ceea ce duce, în afară de ușurarea condițiilor de topire și la o îmbunătățire a procesului de afinare ulterioară a plumbului.

Cuprul din leșiile obținute poate fi valorificat direct ca sulfat de cupru, prin concentrarea lor și cristalizare, sau poate fi depus ca metal, pe cale electrolitică, cu recircularea soluțiilor.

În cazul valorificării directe, încercările de laborator au arătat că, în condiții determinate de leșiere și cristalizare se poate obține un material suficient de pur (peste 90% sulfat de cupru) care poate fi folosit în viticultură. Impuritățile obișnuite sînt fierul și zincul care, în amestec cu sulfatul de cupru au dat rezultate excelente, conținutul total în ioni metalici fiind mai important pentru acțiunea lor fungicidă chiar decît conținutul în cupru al soluțiilor [4].

În concluzie, metoda expusă mai sus şi care a fost experimentată în laborator, are o serie de avantaje, din care citǎm :

1. Simplificarea tratamentului pirometalurgic al concentratelor plumboase prin scăderea apreciabilă a conţinutului lor de cupru, zinc şi antimoniu ;

2. Mărirea procentului de plumb obţinut în ciclul final de extragere şi diminuarea împrăştierii lui în produse intermediare ;

3. Uşurarea procesului de afinare, obţinerea unui plumb mai curat şi posibilitatea de valorificare a antimoniului, prin recuperarea lui din prafurile volatile ;

4. Extragerea, cu un randament ridicat, a cuprului conţinut în concentratul plumbos ;

5. Posibilitatea obţinerii directe, din minereul prăjit, a unui sulfat de cupru corespunzător nevoilor viticulturii, fără a trece prin procesul de topire, convertizare, granulare şi dizolvare a cuprului.

Verificarea la scară mai mare a acestor rezultate, va permite stabilirea indicilor tehnico-economici ai procesului.

К ВОПРОСУ ОБ УЛУЧШЕНИИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Для улучшения пирометаллургического процесса извлечения свинца из концентратов, содержащих 7—12% Cu, рекомендуется метод, предварительного удаления этой примеси посредством обжига и выщелачивания разбавленной серной кислотой.

Указываются оптимальные условия, установленные для обжига, являющегося главной операцией при проведении обработки вышеуказанного сырья; обжиг должен быть четырехступенчатый с максимальной температурой 580°; в первом этапе обжига температура должна быть ниже 400°. Выщелачивание 5% H_2SO_4 позволило извлекать 94% меди из концентрата с одновременным удалением 80% содержащихся в нем цинка и 60% сурьмы.

Кроме того, предлагается прямое использование в сельском хозяйстве полученых кристаллов медного укпороса, содержащего выше 90% $CuSO_4$ $5H_2O$.

Предлагаемый метод упрощает технологический процесс извлечения свинца, снижает потери свинца в полупродуктах и позволяет получить прямо из обожженной руды медный купорос для виноградарства.

CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION DU TRAITEMENT PYRO-MÉTALLURGIQUE DES CONCENTRÉS PLOMBEUX

(RÉSUMÉ)

En vue d'améliorer le processus pyrométallurgique d'extraction du plomb, des concentrés contenant de 7 à 12% de cuivre, les auteurs donnent la description d'une méthode ayant pour but d'éliminer cette impureté au préalable par grillage et lessivage à l'acide sulfurique dilué.

D'après cette méthode le grillage — opération principale dans la marche du traitement — doit être effectué en quatre etapes, avec un maximum de température de 580°C et, pour la première étape, au dessous de 400°C. Le lessivage avec H_2SO_4 à 5% a permis d'éliminer 94% de Cu du concentré, ainsi que 80% du zinc et 60% de l'antimoine contenus.

On propose également la mise en valeur du cuivre sous forme de sulfate, par formation de cristaux ayant une teneur de plus de 90% de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ et qui serait utilisable dans l'agriculture.

La méthode proposée simplifie le processus technologique d'extraction du plomb, empêche la dissipation du plomb en sousproduits et rend possible l'obtention du sulfate de cuivre pour la viticulture, à partir directement du minerai grillé.

BIBLIOGRAFIE

1. Alfred Lange, *Teilprobleme aus der Entwicklung der Nichteisenmetallurgie in den letzten 20 Jahren unter Nutzanwendung auf die Metallerzeugung in der Deutschen Demokratischen Republik.* Freiberger Forschungshefte, Heft 6, Ausgabe B, Hüttenwesen-Metallurgie, 1951.
2. Hidesaburo Kurushima a. Suketoshi Tsunoda, *Hydrometallurgy of Copper — Zinc Concentrates.* Journal of Metals, mai 1955, p. 636 și 637.
3. Plaxin I. N. Juhtanov, *Hidrometallurgia.* Metallurgizdat, Moscova, 1949.
4. Paul Baud, *Traité de Chimie Industrielle.* Masson & Cie, t. II, p. 590, ediția 1951.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIE EXTRACTIVĂ

PREZENŢA GERMANIULUI ÎN MINEREURILE ROMÎNEŞTI

DE

J. BUZINCU şi M. NICOLAID

Întrebuinţarea pe scară din ce în ce mai mare în electronică, valoarea comercială ridicată şi perspectivele de folosire în viitor fac din germaniu un element deosebit de valoros atît din punct de vedere economic cît şi strategic. Este suficient să arătăm că un kg de germaniu costă astăzi peste 600 dolari, producţia lui a crescut de 60 de ori în curs de şapte ani (1948—1955) fiind evaluată la 32 000 kg în anul 1955 [1] şi că procurarea lui din import este foarte dificilă, sau practic imposibilă.

Cererea pentru acest metal a crescut aşa de repede în ultimii ani, încît în toate ţările de pe glob se fac cercetări pentru găsirea de noi surse.

În anul 1955, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a luat în studiu problema cercetării unor minereuri, subproduse, reziduuri şi deşeuri industriale în scopul stabilirii existenţei germaniului în minereurile indigene.

Au fost studiate mai întîi acele materiale care pînă în prezent constituie sursele principale de materie primă pentru extragerea germaniului peste hotar, şi anume subprodusele şi deşeurile rezultate la fabricarea piro- şi hidrometalurgică a zincului, concentratele zincoase, precum şi diferiţi cărbuni şi prafuri volatile de la fabricarea gazului de gazogen. După aceea au fost cercetate şi alte produse şi minereuri complexe, în scopul verificării existenţei acestui element.

Pentru determinarea calitativă a germaniului s-a folosit metoda spectrală care, simplă şi rapidă, asigură recunoaşterea unor cantităţi de element de numai 0,0002 mg. S-a folosit un spectrograf cu optică de cuarţ (Q 24 Carl Zeiss Jena) şi spectrele au fost executate în arc de curent continuu.

Concomitent s-a urmărit şi prezenţa indiului.

În tabloul dat se găsesc materialele cercetate în prima etapă, cu rezultatele obţinute.

Menţionăm că acolo unde elementele căutate nu au fost identificate, s-ar putea totuşi ca ele să existe, sînt însă sub limita de sensibilitate a condiţiilor noastre de lucru.

Tablou

Felul materialului cercetat	Conţinut	
	Ge %	In %
Prafurile volatile obţinute la prăjirea şi aglomerarea concentratelor de zinc şi plumb :		
a) praf zincos ciclon aglomerare	circa 0,001	0,001
b) „ „ filtru electric	—	—
c) „ plumbos ciclon Telleroffen	—	—
d) „ „ filtru electric	—	—
Prafurile volatile de la prăjirea şi aglomerarea concentratelor zincoase, la uzina de zinc	—	—
Reziduuri de retortă obţinute la distilarea zincului	—	—
Praful de zinc din prelungitor de la uzina de zinc	—	0,01 — 0,1
Prafuri volatile obţinute prin tratarea în Wälz a diferitelor reziduuri de la prelucrarea piro-şi hidrometalurgică a zincului şi anume :		
a) praf din camera de desprăfuire	—	—
b) praf de la conducta de răcire	—	—
c) praf de la răcitorul tubular	circa 0,001	circa 0,01
d) praf din diferiţi saci din filtru	circa 0,001	—
Nămol obţinut la separarea fierului la electroliza zincului	0,001 — 0,01	0,01 — 0,1
Turta cupru-cadmiu obţinută la purificarea soluţiei $ZnSO_4$	0,001 — 0,01	circa 0,1
Concentrate zincoase de la minele :		
Baia Sprie	—	—
Ruşchiţa	—	—
Baia de Arieş	circa 0,001	circa 0,1
Băiţa Crăciuneşti	circa 0,001	—
Rodna	—	—
Drapelul Roşu	—	circa 0,001
Băiuţ	—	—
Capnic	—	—
Nistru	—	—
Prafurile volatile din aparatele de desprăfuire a gazului de gazogen Reşiţa	0,001	—
Cărbuni de la Lupeni, Petrila, Vulcan, Lonea, Ponor, Secul, Cozla Bieger, Cozla Baia Nouă	—	—

Cum se constată din tablou conţinutul de germaniu în materialele în care a fost găsit este destul de scăzut şi anume în jurul miimilor de procent. Reziduurile şi subprodusele provenite atît din metalurgia zincului

cît și de la fabricarea gazului de gazogen sînt destul de sărace în comparație cu cele menționate de literatură ca formînd sursă de materie primă pentru extragerea economică a germaniului în alte țări.

În ceea ce privește conținutul de germaniu al deșeurilor și subproduselor uzinelor noastre, nu se poate trage o concluzie definitivă asupra lor deoarece ele provin din prelucrarea unor materiale amestecate.

Un oarecare interes poate prezenta concentratul zincos de la Baia de Arieș, care pe lîngă 0,001% Ge a arătat și un conținut de circa 0,1% indiu și care tratat separat ar putea duce la subproduse bogate în aceste elemente.

În scopul găsirii unor surse indigene mai bogate de germaniu, am extins cercetările noastre și asupra altor materiale și minereuri din țară și anume :

1. Prafuri volatile și nămoluri de la fabricarea acidului sulfuric;
2. Concentratele plumboase de la minele Rușchița, Herja, Baia de Arieș, Baia Sprie, Capnic și Băița;
3. Concentratele piritoase de la minele Baia de Arieș, Rușchița, Capnic, Bucium, Borșa, 11 Iunie, Altîn-Tepe;
4. Concentratele plumboase de la minele Bălan, 11 Iunie, Bucium Deva, Muncelul, Altîn-Tepe (preparat în laborator);
5. Diverse alte materiale ca :

a) Sterile de la flotațiile 11 Iunie, Baia de Arieș, Bucium, Rușchița, Bălan;

b) minereu de mercur de la mina Valea Dosului;

c) minereu de la mina Săsar.

Cercetarea materialelor enumerate mai sus, a arătat prezența germaniului numai în concentratul cupros de la mina Bucium, însă într-o proporție foarte interesantă.

Analiza spectrală semicantitativă a concentratului cupros Bucium, folosind etaloane preparate cu sare de germaniu, a arătat un conținut în jurul a 0,03% Ge.

În aceste condiții concentratul cupros Bucium poate constitui o sursă de materie primă pentru extragerea germaniului, deoarece conținutul lui este mai mare decît al blendelor din Missouri și Wisconsin care conțin 0,01% Ge [1], dar a căror prelucrare piro- și hidrometalurgică dă subproduse ce servesc ca materie primă de bază în metalurgia germaniului în America.

De asemenea, pentru metalurgia germaniului prin sinterizare și volatilizare, se citează folosirea unui concentrat de zinc și a unor reziduuri de distilare cu un conținut de 0,007—0,01% Ge [2].

Asupra formei sub care se găsește germaniul în concentratul cupros Bucium, o afirmație categorică nu s-ar putea face decît în baza unui studiu calcografic al minereului. Putem spune însă cu precizie că germaniul este legat de calcopirită, deoarece studiul spectral nu a arătat prezența lui nici în concentratul piritos și nici în sterilul ieșit de la flotație. Este probabil că se găsește sub formă de germanit, adică sulfură de cupru, germaniu și fier [3].

СОДЕРЖАНИЕ ГЕРМАНИЯ В РУМЫНСКИХ РУДАХ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Был исследован спектроскопическим путем ряд руд, отбросов и побочных промышленных продуктов, с целью найти источники германия в РНР.

Присутствие германия было обнаружено в цинковых концентратах из Крэчинешти и Бая де Ариеш, в пыли из Вельца, в иле и медно-кадмиевых брикетах от электролитического производства цинка, в цинковой пыли из форштоссов от перегонки цинка, в летучей пыли из аппаратов для обеспыливания газогенераторного газа, а также в медном концентрате из Бучума. Из всех этих материалов выделяются цинковый концентрат из Бая де Ариеш, который кроме 0,001% Ge содержит также 0,01—0,1% In, и в особенности медный концентрат из Бучума, содержащий около 0,03% Ge и подходящий для добывания этого металла.

LA PRÉSENCE DU GERMANIUM DANS LES MINERAIS ROUMAINS

(RÉSUMÉ)

Dans le but de trouver des sources de germanium dans la République Populaire Roumaine, une série de minerais, de résidus et de sous-produits ont été soumis à la recherche par voie spectrale.

La présence du germanium a été signalée dans les concentrés de zinc de Crăciunești et de Baia de Arieș, dans les poussières du four de Wälz, dans la boue et les résidus contenant du cuivre-cadmium résultant de la fabrication électrolytique du zinc, dans la poussière des allonges, à la distillation du zinc, dans les poussières volatiles des appareils de dépoussiérage du gaz de gazogène ainsi que dans le concentré cuivreux de Bucium. Particulièrement remarquables parmi toutes ces matières, sont le concentré de zinc de Baia de Arieș, qui en sus de 0,001% de Ge contient également 0,01 à 0,1% de In, et, surtout, le concentré cuivreux de Bucium ayant une teneur en Ge d'environ 0,03%, donc favorable à l'extraction de ce métal.

BIBLIOGRAFIE

1. F. H. Kunstmann a. I. C. Hammersina, *The Occurrance of Germanium in South African Coal and Derived Products.* Journal of the Chemical Metallurgical Mining Society of South Africa, iulie 1955, vol. 56, nr. 7.
2. — *The Production of Germanium From Zinc Rezidues.* Metallurgia, The British Journal of Metals, decembrie 1954, p. 277.
3. Paul Ramdohr, *Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen.* Akademie-Verlag, Berlin, 1955, p. 370 şi 439.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

UTILIZAREA FOIŢELOR DE ARSURĂ DE LA LAMINARE PENTRU CONFECŢIONAREA PIESELOR DE MAŞINI PRIN METALURGIA PULBERILOR*)

DE

A. DOMŞA şi G. MÜLLER

Dintre toate metodele pentru prepararea pulberilor de fier, propuse pînă astăzi, cele care şi-au găsit aplicarea practică în industrie se bazează fie pe dezintegrarea mecanică a fierului, fie pe reducerea oxidului de fier, fie pe pulverizarea fierului lichid şi mai puţin pe alte procese fizico-chimice.

La noi în ţară, nu se elaborează pulberi de fier pe scară industrială, date fiind dificultăţile ce se ivesc la elaborare.

În funcţie de metoda lor de preparare, diferitele pulberi de fier prezintă aşa-numitele proprietăţi ereditare, care au o influenţă decisivă asupra produsului finit. Pe lîngă compoziţia lor chimică, pulberile metalice se deosebesc între ele prin mărimea granulaţiei, prin forma granulelor şi, înainte de toate, prin natura suprafeţelor, aceasta din urmă jucînd de-altfel un rol hotărîtor din punctul de vedere al reacţiilor în stare solidă. Comportarea unei pulberi, atît la presare, cît şi la sinterizare, depinde de toţi aceşti parametri.

Pulberile elaborate prin desintegrarea mecanică au, în general, proprietăţi foarte bune pentru confecţionarea pieselor de maşini. Acest fel de elaborare comportă însă o întreagă serie de probleme dificile, care constituie şi ele obiectul cercetărilor laboratorului de Tehnologia metalelor al Institutului politehnic din Cluj.

Obţinerea pulberii de fier. În cadrul prezentei lucrări, s-a studiat prepararea pulberii de fier prin reducerea, în atmosferă de gaz metan, a pojghiţelor de arsură de la laminarea oţelului, precum şi factorii care au o influenţă favorabilă asupra proprietăţilor mecanice ale pieselor confecţionate din asemenea pulberi.

*) Comunicare prezentată în Sesiunea ştiinţifică din aprilie 1956, a Institutului politehnic din Cluj.

Pentru efectuarea cercetărilor, s-au utilizat foițe de arsură de oțel, de la laminoarele Uzinelor Industria Sîrmei din Cîmpia Turzii. În general, acestea au, în compoziția lor, 39% Fe_2O_3, 59% (FeO + Fe), proporții mici de alți oxizi (MnO, P_2O_5, SiO_2) și ceva impurități. Greutatea aparentă este de 5,15 kg/dm³.

Materialul este friabil și deci foarte ușor de dezintegrat și de măcinat, în mori cu bile, ori cu rulouri. După măcinare, urmează o cernere, pentru obținerea clasei de pulberi de granulație corespunzătoare, pînă la 300 microni (fig. 1 și 2).

Pentru reducerea pulberii de arsură, s-a utilizat o atmosferă de gaz metan, cu o presiune de 10—20 mm col. apă. La temperatura de 700—950°C, mai ales în prezența unor suprafețe catalizatoare, ca de exemplu așchii de Ni, gazul suferă o cracare mai mult sau mai puțin înaintată. Rezultă astfel, în spațiul de lucru al cuptorului, o atmosferă reductoare și carburantă. Probe luate din această atmosferă au arătat conținuturi variabile de H_2 (în medie 30%), C și CO (circa 2—4%), iar restul CH_4.

Căldura necesară pentru transformarea totală a gazului metan într-un amestec de H_2 + CO, în cazul unei bune instalații industriale este de circa 1200 kcal/m³N.

În cursul experimentărilor, s-a stabilit un consum de gaz metan de 0,2—0,3 m³N/1000 g pulbere de fier redus, la o temperatură de 950°C.

De obicei, pulberea astfel obținută conține 92—97% Fe metalic, 2—7% O_2 și pînă la 1% diverse impurități, rezultate din materia primă. Intervine, după cum se vede, o reducere incompletă, fapt care nu influențează prea mult asupra caracteristicilor mecanice ale produsului finit, dar are o înrîurire asupra comportării pulberii la presare.

Întrucît atmosfera din cuptor este carburantă, la temperatura de reducere (800—950°C), în urma reacției

$$3\,Fe + CH_4 = Fe_3C + 2H_2$$

intervine și o carburare a pulberii. Aceasta este însă nedorită, deoarece prezența cementitei micșorează capacitatea de presare a pulberii.

Pulberea obținută prin reducere are o serie de proprietăți fizice și mecanice favorabile — stare metalică, grăunți cu suprafețe metalice curate, maleabilitate etc., iar după dezintegrare și cernere integrală prezintă o granulometrie convenabilă (fig. 3).

Forma grăunților (fig. 4) și calitatea suprafețelor lor permite o *fluiditate* foarte bună.

Fluiditatea, atît a pulberii integrale (0—300 microni), cît și a fracțiunilor 0—60 microni și 60—100, 100—200, 200—300 microni, este de 25—40 s/100 g. Factorul de umplere variază între 3,6—4,5.

Presarea și sinterizarea pulberii de fier. Comportarea la presare este foarte bună, atît pentru pulberea integrală, cît și pentru cea cu granulație fracționară. Rezistența muchiilor produsului presat este bună; iar pentru piesele cu conture simple, nu este necesară folosirea lianților și a lubrefianților.

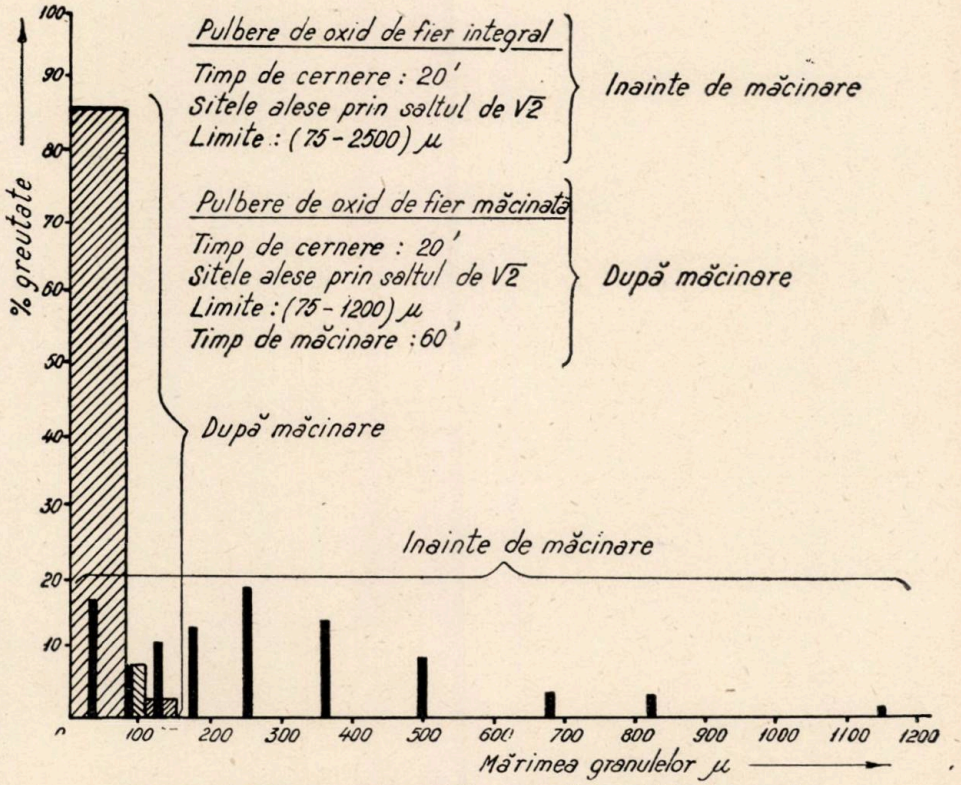


Fig. 1. — Analiza granulometrică a pulberii de oxid de fier neredus.

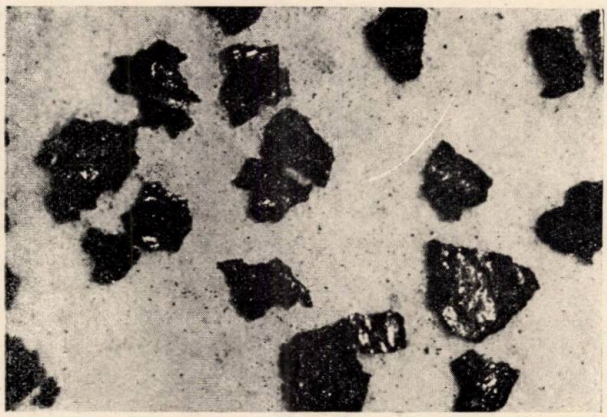


Fig. 2. — Pulbere de arsură de la laminoare × 25.

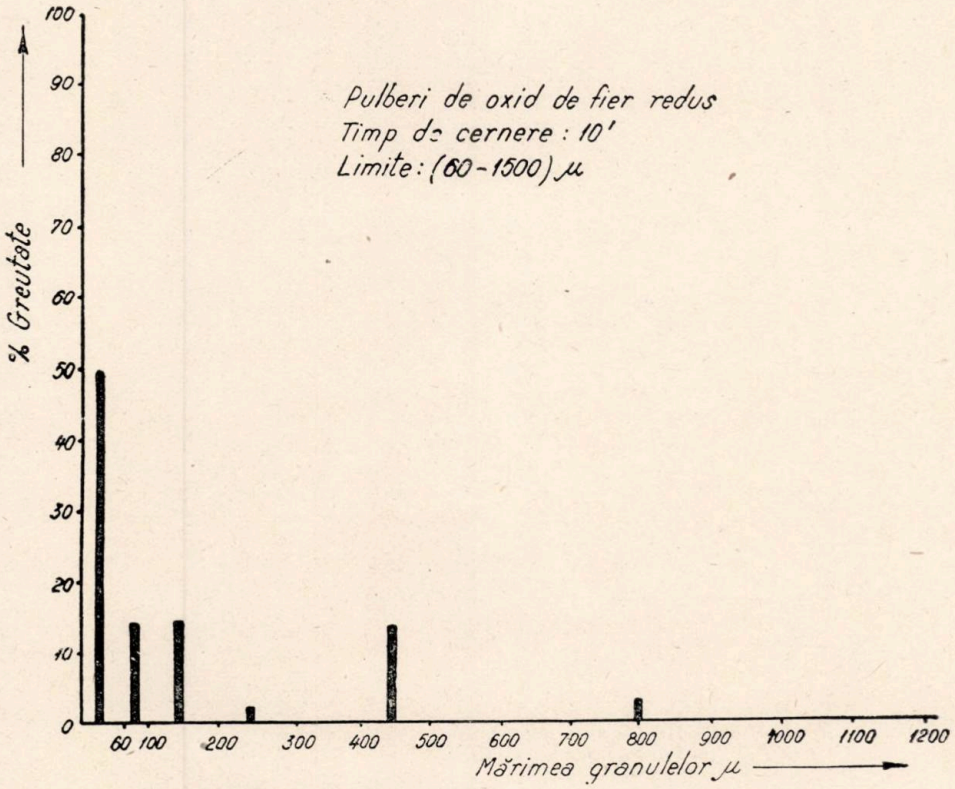


Fig. 3. — Analiza granulometrică a pulberii de oxid de fier redus.

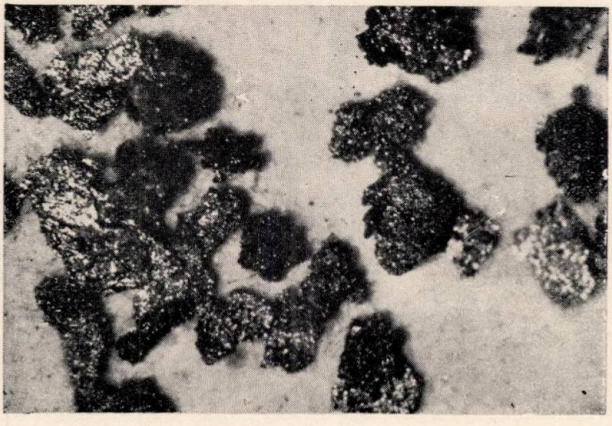


Fig. 4. — Pulbere de fier redus × 25.

Greutatea aparentă a pieselor presate variază între 4,5—5,6 kg/dm³, în funcție de presiunea aplicată, (2—6 t/cm²).

Pentru sinterizarea blocurilor presate, s-a utilizat un cuptor tip clopot și un altul tip cutie (fig. 5 și 6) în care atmosfera protectoare contra oxidării a fost gazul metan. Regimul termic aplicat eșantioanelor, în formă de pastile, se vede în figura 7. Pentru lucrul la scară industrială se recomandă utilizarea cuptoarelor tubulare, cu trecerea continuă a pieselor.

Proprietățile blocurilor obținute. Cîteva dintre caracteristicile fizice a pieselor sinterizate după regimul termic *a*, cu granulație de 60—100 microni sînt date în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Granulația μ	Forța t/cm²	Sinterizat		Duritatea H_B	Greutatea specifică
		temp.°C	timp h.		
60—100	1	860	1,0	17	4,50
60—100	3	860	1,0	29	5,75
60—100	5	1150	0,5	54	6,15
100—200	3	860	1,0	—	5,90
100—200	5	1150	0,5	—	6,35

În figura 8 se vede structura cu pori, rezultată dintr-o sinterizare de 60 min la 860°C, după regimul *a*.

În figura 9 este reprezentată variația rezistenței la rupere în funcție de temperatura sinterizării.

După cum se vede din micrografie (fig. 8), nu este vorba de o structură metalică normală, stabilă. Pentru a îmbunătăți caracteristicile mecanice, materialul necesită încă o presare, cu presiuni mai reduse, urmată de o resinterizare pentru recristalizare, la temperatura de 1200°C.

S-au presat deci probe cu 5 t/cm², s-au presinterizat la 860°C, timp de o oră, iar pe urmă au fost presate cu 3 t/cm² și resinterizate în atmosferă de gaz metan 30 min la 1150°C (fig. 10). Prin aceasta, materialul a ajuns să aibă o structură metalică mai stabilă, avînd cristalite cu conture definite.

Proprietățile fizice și mecanice, ale pieselor astfel obținute, se mai pot ameliora simțitor și prin unele tratamente termice și termochimice. Astfel, recoacerea, călirea, revenirea, cementarea etc. se pot aplica în aceleași condiții ca și pentru oțelurile cu carbon obișnuite. Natural însă că efectul tratamentelor este mai redus decît la oțelurile obișnuite.

De altfel, însăși resinterizarea la 1150°C, în atmosferă de gaz metan, după o a doua presare cu 3 t/cm², nu este altceva decît o recoacere, care îmbunătățește proprietățile mecanice. Este însă de remarcat că, în domeniul temperaturilor de recristalizare, grăunții cresc mai rapid decît în cazul oțelurilor obișnuite. Deci, dacă se trece peste punctul A_3, nu se mai pot respecta toleranțe restrînse.

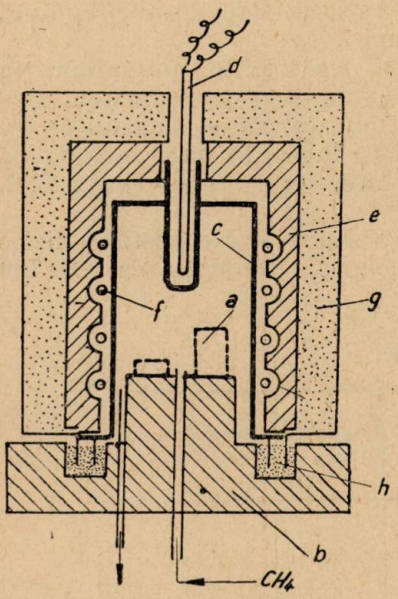


Fig. 5. — Cuptor de sinterizare tip „clopot".

a — piese pt. sinterizat; *b* — vatră din samotă; *c*—clopot din oțel refractar (interior); *d*—pirometru; *e*— căptușeala clopotului exterior; *f* — spire de rezistență electrică; *g* — izolația termică; *h* — canal inelar cu nisip.

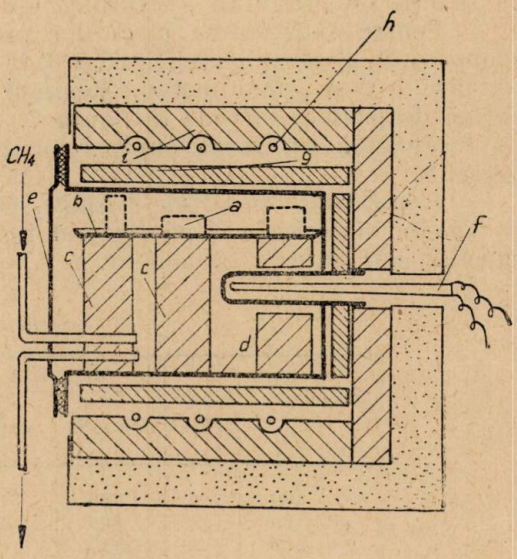


Fig. 6. — Cuptor de sinterizare tip „cutie".

a — piesă pt. sinterizat; *b* — tavă din tablă; *c* — cărămizi de șamotă; *d* — cutie din oțel refractor; *e* — ușa cutiei; *f* — pirometru; *g* — placă de șamotă; *h* — bara de silită; *i* — căptușeală (șamotă).

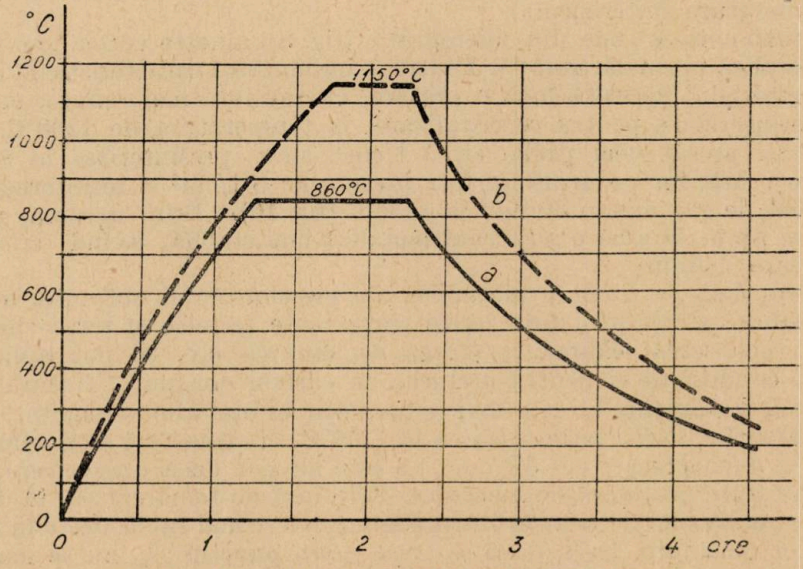


Fig. 7. — Regimul termic de sinterizare a pieselor presate.

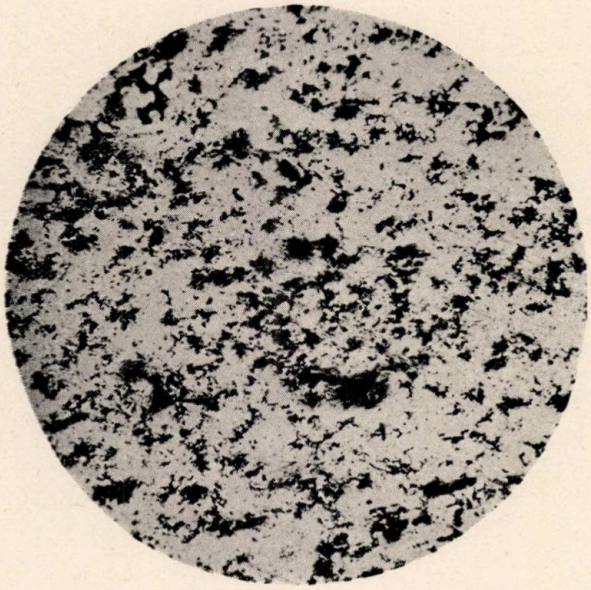


Fig. 8. — Microstructura unei piese din fier redus sinterizat × 300.

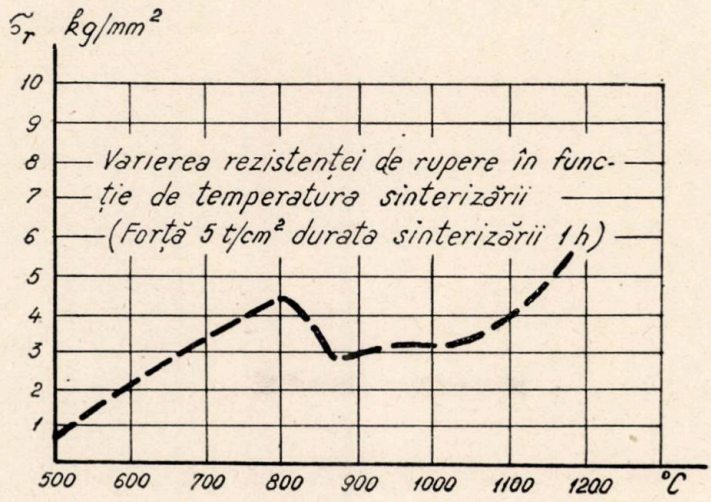


Fig. 9. — Curba variației rezistenței la rupere în funcție de temperatura sinterizării.

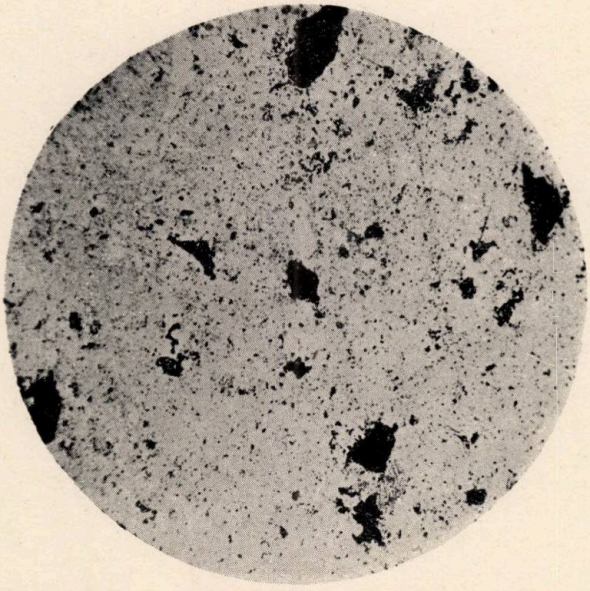


Fig. 10. — Microstructura unei piese din fier redus sinterizat și resinterizat la 1 200 °C.

Cîteva încercări de tratamente. S-au făcut încercări de călire asupra unora dintre piesele confecționate în modul arătat mai sus. Rezultatul experiențelor efectuate se arată în tabolul nr. 2. După cum se vede însă, proprietățile mecanice ale pieselor sinterizate și tratate termic sînt inferioare celor din oțeluri obișnuite, datorită faptului că porozitatea influențează nefavorabil, atît asupra rezistenței la rupere, cît și asupra durității pieselor sinterizate.

Tabloul nr. 2

Pastila 15 φ 15 mm Material: Fe redus

Granulație μ	Presare t/cm²	Cementat		Călit	Duritate H_V
		960°C	h		
60—100	1,0	960	6,0	960→ulei	110
idem	4,0	960	6,0	960→ulei	140
100—200	4,0	960	6,0	960→apă	170
60—100	1	960	6,0	960→apă	130
100—200	1,5	960	6,0	960→apă	135
idem	3	960	6,0	960→ulei	150

Răcirea bruscă, în apă sau ulei, a pieselor sinterizate nu dă loc însă decît cel mult la apariția de constituenți intermediari (bainite), martensita neputîndu-se forma decît în anumite zone, în care viteza de răcire a putut depăși viteza critică. Cinetica transformărilor structurale pare a fi influențată în mare măsură și de lipsa elementelor însoțitoare ca Si, Mn, P.

Piesele sinterizate la temperatura de 800—1200°C, în atmosferă de gaz metan, suferă și o oarecare carburare, prin difuziune. Adîncimea stratului cementat este de 0,15—0,2 mm/oră. Controlul micrografic al grosimii stratului cementat este însă mai dificil decît la piesele obișnuite din oțel cu carbon, datorită porozității și granulației neomogene.

Din experimentările efectuate, s-a constatat că procesul de cementare, în atmosferă de CH_4, este greu de condus și de controlat, deoarece viteza de difuziune și viteza de cracare a gazului metan nu pot fi dirijate cu precizie. Temperatura, dozarea gazului, cantitatea, calitatea și repartizarea suprafețelor metalice active în atmosfera carburantă au o influență simultană asupra procesului. Dacă unul din acești factori lipsește, sau dacă este în preponderență față de ceilalți, carbonul amorf se depune pe suprafețele metalice și astfel se pierde din efectul catalizator al suprafețelor, reducîndu-se viteza de cracare a gazului.

CONCLUZII

Prepararea pulberii de fier din foițele de arsură de laminoare, prin reducere cu gaz metan, este posibilă, în condițiile industriale actuale la noi în țară, cu un utilaj relativ simplu.

Confecționarea pieselor de mașini din pulberi de fier redus — dacă acestea nu sînt supuse la solicitări prea mari — este indicată, date fiind avantajele economice.

Unele dintre piesele confecționate din pulberi de fier redus au fost supuse la încercări de tratamente termice, termochimice și chimice, pentru a li se îmbunătăți proprietățile fizice și mecanice. Rezultatele nu sînt comparabile însă cu ale operațiilor clasice.

Laboratorul de tehnologia metalelor,
Institutul politehnic, Cluj

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКАЛИНЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ПРОКАТКЕ, ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАШИННЫХ ЧАСТЕЙ ПОСРЕДСТВОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В работе содержатся результаты исследований, касающихся получения порошков железа, для изготовления спеканием деталей машин посредством восстановления окалины полученной при прокатке в атмосфере метана.

Затем даются некоторые результаты, полученные при применении термохимической обработки деталей, изготовленных путем спекания.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Гранулометрический анализ невосстановленного порошка окиси железа.

Рис. 2. — Порошок окалины. $\times 25$.

Рис. 3. — Гранулометрический анализ восстановленного порошка окиси железа.

Рис. 4. — Восстановленный порошок железа. $\times 25$.

Рис. 5. — Печь «колокольного» типа для спекания. *a* — детали печи для спекания; *b* — шамотовый очаг; *c* — колокол из огнеупорной стали (внутренний); *d* — пирометр; *e* — облицовка колокола снаружи; *f* — витки электрического сопротивления; *g* — термическая изоляция; *h* — кольцевой канал с песком.

Рис. 6. — Печь «коробочного» типа для спекания. *a* — деталь печи для спекания; *b* — лист кровельного железа; *c* — кирпичи из шамота; *d* — коробка из огнеупорной стали; *e* — дверца коробки; *f* — пирометр; *g* — пластинка из шамота; *h* — брус из карборунда; *i* — облицовка (шамот).

Рис. 7. — Термический режим спекания запрессованных изделий.

Рис. 8. — Микроструктура изделия из восстановленного железа, подвергнутого спеканию. $\times 30$.

Рис. 9. — Зависимость сопротивления на разрыв от температуры спекания.

Рис. 10. — Микроструктура изделия из восстановленного железа, подвергнутого спеканию и повторному спеканию при 1 200°.

EMPLOI DES BATTITURES DE LAMINOIR POUR LA CONFECTION DES PIÈCES DE MACHINES PAR LES MÉTHODES DE LA MÉTALLURGIE DES POUDRES

(RÉSUMÉ)

Le mémoire expose les résultats de quelques recherches sur la production de poudres de fer destinées à la confection, par frittage, des pièces de machines par réduction, dans une atmosphère de gaz méthane, des paillettes de laminage.

On indique également les résultats obtenus par application, aux pièces frittées, de quelques traitements thermo-chimiques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Granulométrie de la poudre d'oxyde de fer non réduit.
Fig. 2. — Poudre de paillettes d'oxyde moulues. 25 ×.
Fig. 3. — Granulométrie de la poudre d'oxyde de fer réduit.
Fig. 4. — Poudre de fer réduit. 25 ×.
Fig. 5. — Four de frittage du type „cloche". *a*) pièces à fritter ; *b*) âtre en chamotte ; *c*) cloche en acier réfractaire ; *d*) pyromètre ; *e*) revêtement extérieur de la cloche ; *f*) spires de la résistance électrique ; *g*) isolant thermique ; *h*) canal annulaire rempli de sable.
Fig. 6. — Four de frittage, du type „caisse". *a*) pièce à fritter ; *b*) plateau en tôle ; *c*) briques en chamotte ; *d*) boîte en acier refractaire ; *e*) panneau fermant la boîte ; *f*) pyromètre ; *g*) plaque en chamotte ; *h*) bare en silite ; *i*) revêtement en chamotte.
Fig. 7. — Régime thermique du frittage des pièces pressées.
Fig. 8. — Microstructure d'une pièce en fer réduit, fritté. 300 ×.
Fig. 9. — Variation de la résistance à la rupture en fonction de la température du frittage.
Fig. 10. — Microstructure d'une pièce en fer réduit, fritté et refritté à 1200°C.

BIBLIOGRAFIE

1. Balşin M. N., *Poroskovaia metallurghia*. Maşghiz, Moscova, 1948.
2. Goetzel G., *Treatise on Powder Mettallurgy*. New York, 1950, p. 500.
3. Kieffer R. u. Hotop W., *Sintereisen und Sinterstahl*. J. Springer, Viena, 1948, p. 181.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIA PULBERILOR

ASUPRA UTILIZĂRII LUBRIFIANŢILOR LA PRESAREA PULBERILOR METALICE *)

DE

A. DOMŞA, V. MOLDOVAN şi V. NICOLAE

Introducere. În tehnologia elaborării de piese din pulberi metalice, operaţia de presare are un rol deosebit de important. Proprietăţile finale ale pieselor elaborate — dintre care menţionăm doar rezistenţa mecanică, duritatea şi densitatea — depind în mare măsură de modul în care s-a executat presarea, precum şi de celelalte condiţii de lucru.

În timpul presării pulberilor metalice, au loc o serie de fenomene care dau un caracter extrem de complex acestei operaţii. Tocmai de aceea, atenţia multor cercetări a fost îndreptată înspre explicarea lor cauzală şi uneori chiar în căutarea unor relaţii matematice, fie chiar şi empirice, care să poată lua în considerare un număr cît mai mare de factori.

Menţionăm dintre aceştia pe M. P. Balşin, R. Kieffer, W. Hotop, V. G. Filimonov şi P. A. Rebinder. Într-o măsură oarecare, ei au reuşit să dea unele explicaţii cauzale, însă ipotetice. În privinţa celui de al doilea aspect, străduinţele au fost încununate de mai puţin succes.

Generalizînd rezultatele cercetărilor de pînă azi, putem indica, drept principale fenomene ce au loc în timpul unei presări în care forţa creşte progresiv :

—reducerea, cît mai înaintată a pungilor de aer,

— ocuparea de către grăunţii cu dimensiuni mai mici, a spaţiilor goale dintre particulele mari,

— aranjarea reciprocă a particulelor de pulbere, favorizată de alunecarea dintre ele şi de deformarea lor plastică.

În desfăşurarea presării în timp, aceste fenomene respectă mai mult sau mai puţin ordinea amintită; de cele mai multe ori însă, ele au loc aproape simultan.

---

*) Comunicare prezentată în Sesiunea ştiinţifică din aprilie 1956 a Institutului politehnic din Cluj.

Analizîndu-se rezultatele obținute în urma presărilor, s-a constatat că piesele prezintă o accentuată neomogenitate, din punctul de vedere al densității. Repartizarea densității prezintă o scădere simțitoare în spre interiorul piesei, atît în secțiunile longitudinale cît și în cele transversale. Explicația acestui fenomen este cunoscută și acceptată. Amintim doar că principala cauză o constituie forțele de frecare, atît dintre particulele însăși, cît și dintre acestea și pereții matriței. Influența negativă a acestor forțe de frecare este încă amplificată prin uzura matriței, care prezintă importanță cu atît mai mare cu cît pulberea este mai dură și cu cît precizia piesei trebuie să fie mai mare, mai ales cînd se fabrică piese în serii mari.

Scopul lucrării. Pe baza celor amintite mai sus, s-a ajuns la concluzia că, prin întrebuințarea unor lubrifianți, în timpul presării pulberilor metalice, s-ar putea reduce într-o măsură oarecare efectul negativ al forțelor de frecare.

Literatura de specialitate indică ca posibilă întrebuințarea unei întregi serii de lubrifianți, ca : rășini artificiale, colofoniu, acetonă, soluții de camfor sau parafină în eter, acid stearic pulverizat, acid oleic etc. Totuși, din literatură lipsește un studiu complet asupra problemei utilizării lubrifianților în timpul presării. Aceasta ne-a determinat să întreprindem un studiu asupra întrebuințării lubrifianților în procesul de presare, precum și cu privire la influența lor asupra proprietăților pieselor presate.

Condiții de lucru. Deoarece comportarea pieselor la presare depinde, în foarte mare măsură, de natura pulberii și de granulația ei, cercetările noastre s-au referit numai la pulberi de fier, de diferite granulații, sinterizate în atmosferă de gaz metan.

Pulberea întrebuințată a fost obținută din foițe de arsură de la laminare. Aceste pojghițe au fost măcinate în mori cu bile și apoi reduse într-o atmosferă de gaz metan industrial (CH_4), timp de circa 2 ore, la o temperatură de 900—1.000°C, în cuptoare de laborator.

Sortarea pulberii obținute s-a făcut cu site standardizate, obținîndu-se o fracție de bază între 20 μ și 200 μ cuprinzînd sitele 20—60 μ, 60—100 μ și 100—200 μ. Aspectul pulberii întrebuințate se vede din figura 1. Dintre lubrifianții indicați în literatură, s-a ales forma industrială a acidului oleic, *oleina*. Acest lubrifiant este solubil într-o serie de solvenți ca alcool, benzen, benzină etc. Punctul său de fierbere este de circa 250°C, adică foarte potrivit condițiilor de lucru din metalurgia pulberilor. Pe lîngă toate aceste proprietăți, oleina prezintă și fenomenul de adsorbție pe suprafața grăunților metalici, ceea ce este deosebit de important, din același punct de vedere.

Proporția de lubrifiant utilizată a fost cea corespunzătoare acoperirii monomoleculare a pulberii de fier redus. Variațiile acesteia, în funcție de granulație, au fost cele indicate în literatură [1].

Granulația	oleină mg/1gr pulbere
20—60	5
60—100	2,5
100—200	1

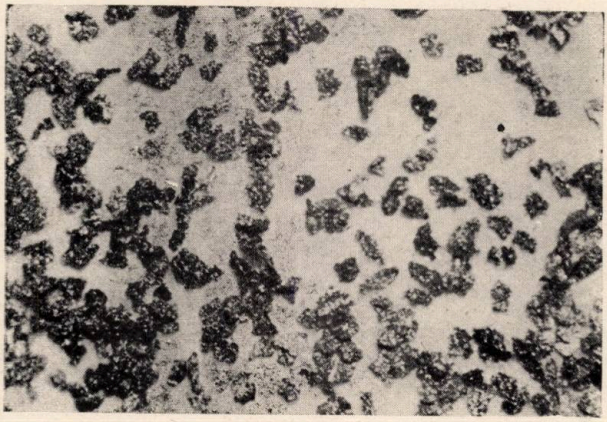


Fig. 1. — Aspectul pulberii de fier redus, cu granulația de 60—100 μ.

Pentru desfășurarea lucrărilor, s-a proiectat o matriță, în care să se poată presa corpuri de probă cilindrice cu Ø = 12,2 mm, și cu înălțime variabilă (fig. 2). La proiectare, s-a ținut seama atît de posibilitatea presării unilaterale cît și de a presării bilaterale, prin introducerea unor arcuri între placa de bază *5* și gulerul mantalei *4*. Limitarea cursei arcuri-

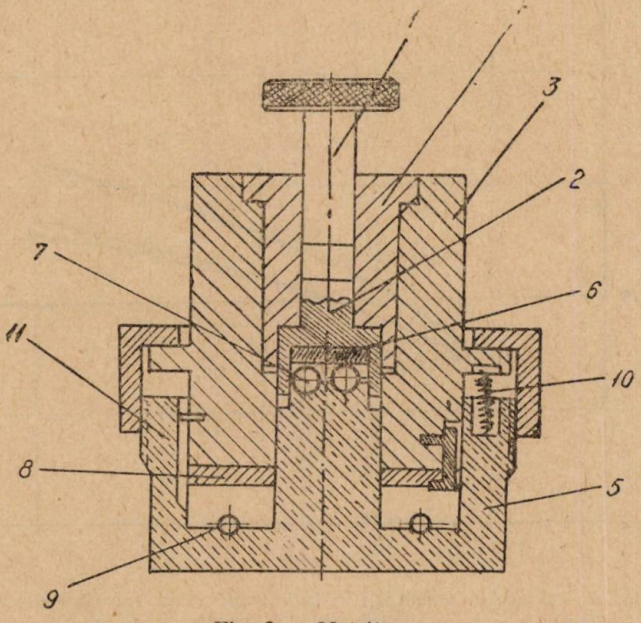


Fig. 2. — Matrița.

lor se face cu piulița *11*. În afară de aceasta, matrița trebuie să permită și o măsurare a forței de apăsare pe poansonul inferior, precum și a forței de frecare. Aceasta este posibil, pe de o parte prin sprijinirea poansonului inferior pe trei bile de oțel *7* (Ø = 10 mm), prin intermediul unei plăci etalon *6*, și pe de altă parte prin sprijinirea mantalei pe alte trei bile de oțel *9* (Ø = 5 mm), tot prin intermediul unei plăci talon *8*.

Bilele utilizate îndeplinesc toate condițiile cerute de STAS 492—49, pentru încercarea durității Brinell.

Determinarea forței de apăsare și a celei de frecare s-a făcut prin măsurarea urmelor lăsate de bile pe plăcile etalon, de duritate cunoscută, și introducînd rezultatele măsurătorilor în relația

$$P = H_B \frac{\pi \cdot D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2}) \text{ kg.}$$

Presarea s-a făcut cu ajutorul unei mașini universale de tracțiune, cu forța maximă de 20 tone. Presiunile specifice de presare — care au constituit elementul variabil — au fost limitate la valorile de 1, 2, 3, 4 și 5t/cm², nu s-a mers mai jos de 1t/cm² deoarece muchiile corpurilor

de probă nu ar fi avut rezistență suficientă. De asemenea, nu s-a trecut peste 5 t/cm², ceea ce ar fi fost indicat, și aceasta pentru a păstra o precizie satisfăcătoare a măsurătorilor.

Pentru a asigura o precizie cît mai mare a rezultatelor, s-au introdus în calcule coeficienți de corecție, legați de valoarea forței totale de presare.

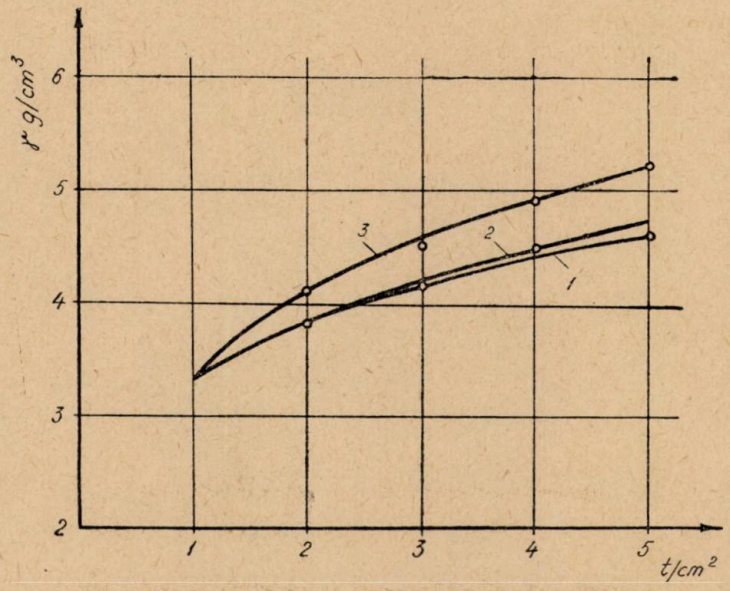


Fig. 3. — Variația densității în funcție de forța specifică de presare, pentru pulberea uscată, de diferite granulații 1. 20 – 60μ; 2. 60–100μ; 3. 100–200μ.

Influența lubrifianților asupra greutăților specifice aparente. Corpurile de probă au fost confecționate din pulberea amintită, atît în stare uscată, cît și în stare lubrifiată. Acoperirea granulelor metalice cu o peliculă moleculară de oleină s-a asigurat prin amestecarea pulberii cu o cantitate determinată de soluție de oleină în benzen de 1/1000. Prin evaporarea benzenului, oleina rămîne pe particulele metalice, sub forma unei pelicule foarte fine. Greutatea specifică aparentă a corpurilor de probă, rezultate la presare, în diferite ipoteze arătate, s-a determinat prin calcul, pornind de la greutatea și volumul lor.

Principalele rezultate s-au concretizat într-o serie de diagrame, dintre care cele care prezintă mai mult interes sînt redate în figurile 3, 4 și 5.

Diagrama din figura 3 arată variația greutății specifice aparente a corpurilor de probă din pulberi metalice în stare uscată, în funcție de granulație și de forța specifică de presare. După cum se vede, ea crește atît cu granulația cît și cu forța specifică de presare.

Diagrama din figura 4 reprezintă aceleași valori, însă pentru cazul pulberii lubrifiate, în condițiile amintite. Sensul influenței parametrilor—

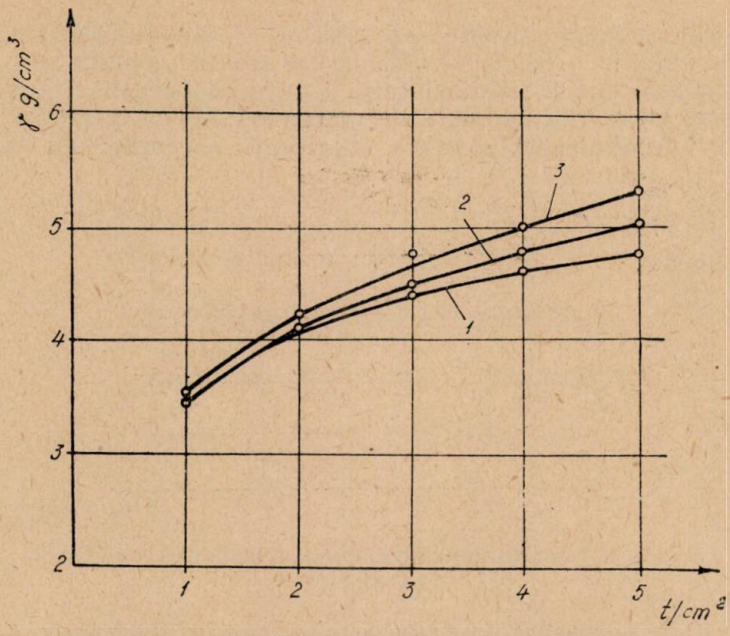


Fig. 4. — Variaţia densităţii în funcţie de forţa specifică de presare, pentru pulberea lubrifiată, de diferite granulaţii.

1. 20—60 μ; *2.* 60—100 μ; *3.* 100—200 μ.

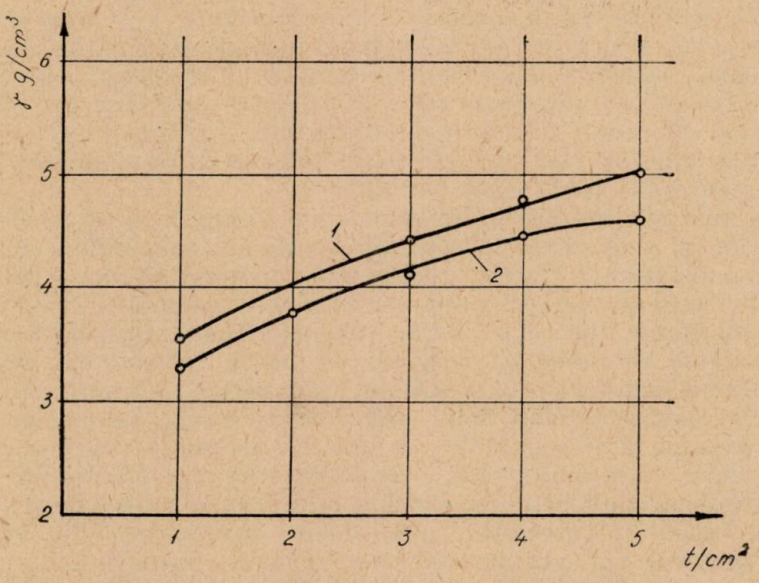


Fig. 5. — Variaţia densităţii în funcţie de forţa specifică de presare, pentru pulberea de 60—100 μ.

1. cu lubrifiant; *2.* fără lubrifiant.

— granulație și forță specifică de presare — este același, însă datorită lubrifierii, valorile densităților obținute în aceleași condiții sînt mai mari. Efectul cel mai bun îl are lubrifierea asupra pulberilor cu granulații cuprinse între 60 și 100 microni. Din diagrama figurii 5, rezultă că întrebuințarea lubrifiantului mărește densitatea corpurilor cu circa 10%.

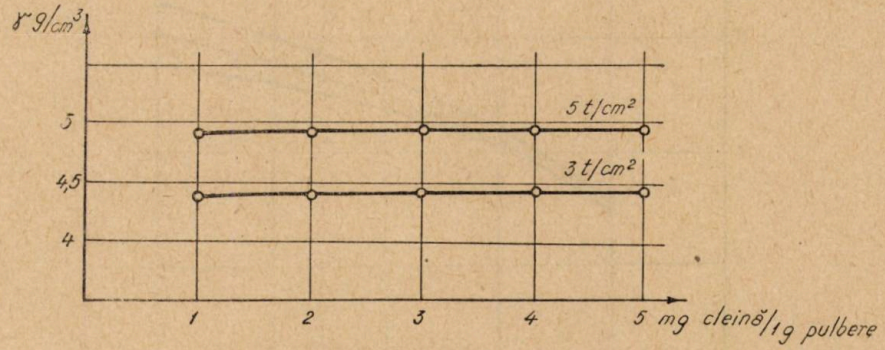


Fig. 6. — Variația densității în funcție de cantitatea de lubrifiant.
1. 3 t/cm²; 2. 5 t/cm².

Căutînd o explicație acestui fenomen, într-o primă ipoteză, s-a ajuns la concluzia că prezența lubrifiantului înlesnește alunecarea particulelor între ele, permițînd astfel o aranjare mai compactă a lor. Din această concluzie reiese că, îmbunătățind condițiile de alunecare a particulelor — cu alte cuvinte, mărind cantitatea de lubrifiant — vor rezulta densități mai mari. Pentru a verifica această ipoteză, s-au extins cercetările, însă numai în cadrul pulberii cu granulația 60—100 microni, care s-a comportat în modul cel mai favorabil sub influența lubrifiantului. În aceste experiențe, s-a variat cantitatea de oleină între limite mai largi și anume : 1, 2, 3, 4 și 5 mg/1 g pulbere ; iar pentru forța specifică de presare s-au utilizat numai două valori : 3 și 5 t/cm².

Rezultatele, înscrise în diagrama din figura 6, arată că densitatea crește pînă la acoperirea moleculară ; iar după aceea rămîne constantă. Această constatare a permis completarea ipotezei enunțate anterior și darea unei explicații asupra rolului activ al lubrifiantului. Creșterea cantității de lubrifiant, pînă la o valoare corespunzătoare acoperirii moleculare, îmbunătățește proprietățile corpului de probă (densitatea, corozitatea etc.). Mărind cantitatea de lubrifiant, proprietățile amintite rămîn constante. În această lumină, rolul oleinei apare dublu. În primul rînd, ea reduce frecarea dintre granule, pe măsura acoperirii tot mai complete a moleculelor. În al doilea rînd, oleina participă activ, în timpul presării, la mărirea deformabilității particulelor, prin formarea unor pene de oleină, în microfisurile și porozitățile particulelor. Aceste pene de oleină, în timpul presării, vor extinde defectele amintite, permițînd o mai bună deformare, deci o mai bună așezare reciprocă a particulelor. Pentru acest rol, este suficientă o acoperire moleculară, așa cum au dovedit-o și încercările. Desigur că dubla acțiune a lubrifiantului are loc concomitent.

Influența lubrifianților asupra frecării în matriță. Frecarea dintre pulberea metalică și pereții matriței depinde de mai mulți factori, indicați în literatură, ale căror acțiuni se împletesc. Astfel, presiunea laterală,

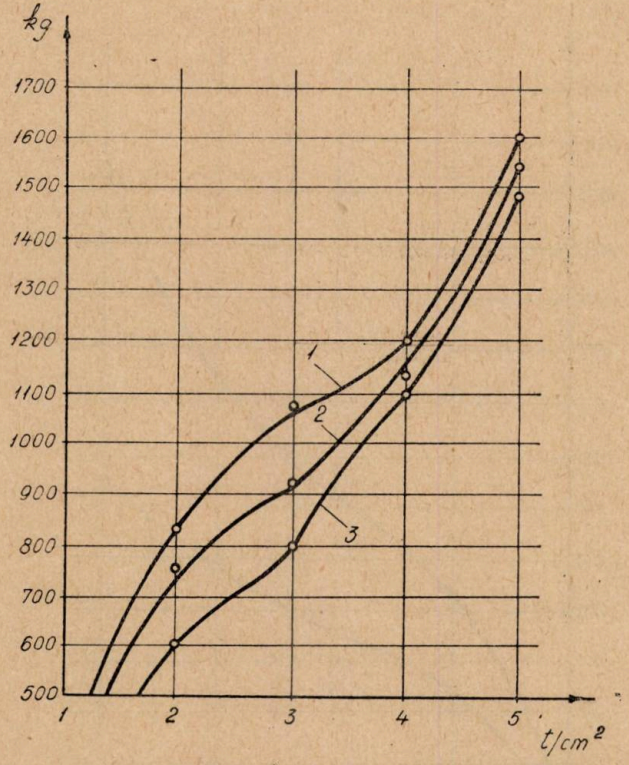


Fig. 7. — Variația forței de frecare în funcție de forța specifică de presare, pentru pulberea uscată de diferite granulații.
1. 20—60μ; *2.* 60—100μ; *3.* 100—200μ.

exercitată de pulberi asupra pereților, proprietățile fizice ale pulberilor, proprietățile fizice ale suprafeței matriței, felul ungerii matriței etc., modifică caracterul și valoarea forței de frecare.

Dintre factorii amintiți, atenția cercetătorilor s-a îndreptat mai mult asupra presiunii pe pereții matriței. Rezultatele încercărilor făcute de V. G. Filimonov și V. H. Goncearova arată valori de circa 35—42% din presiunea totală.

Literatura de specialitate nu tratează modul în care forța de frecare este influențată de mărimea granulelor. Pe baza rezultatelor proprii, s-a construit diagrama din figura 7, lucrînd cu pulberi uscate. Din diagramă, se constată că valoarea forței de frecare este cu atît mai mare cu cît granulația este mai fină și că, pe măsura creșterii presiunii specifice, forța de frecare se apropie, ca valoare, pentru diferitele mărimi de pulbere.

O interpretare a observațiilor de mai sus ar putea fi următoarea : La presarea cu sarcini mici, întrepătrunderea dintre corpul de probă și pereții matriței este mai accentuată în cazul pulberilor mai fine, datorită

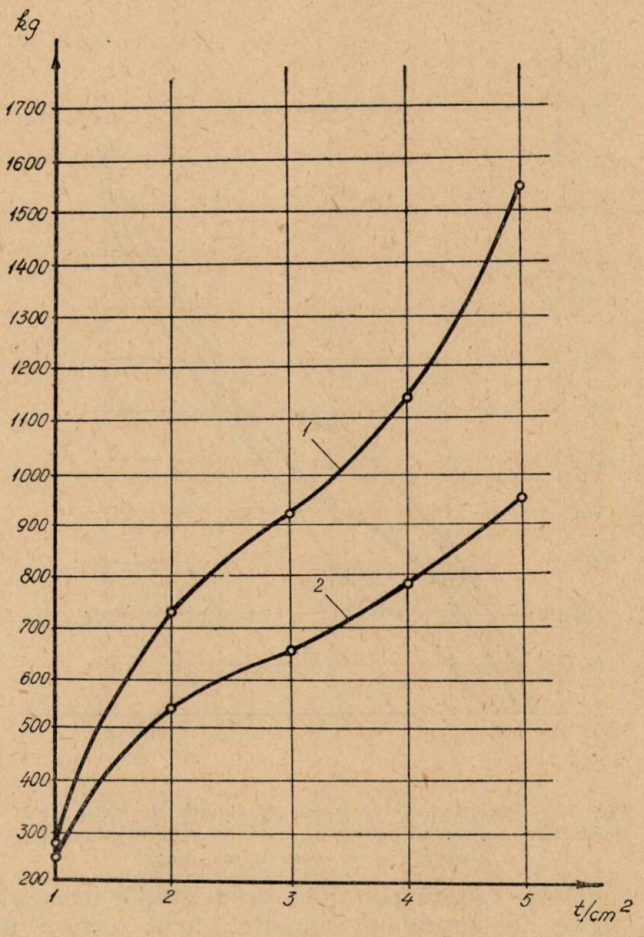


Fig. 8. — Variația forței de frecare, în funcție de forța specifică de presare, pentru pulberea de 60—100 μ.
1. fără lubrifiant ; 2. cu lubrifiant.

corelației mărimilor geometrice ale pulberii și asperitățile peretelui matriței. În această etapă deformația plastică a granulelor este încă mică. Pe măsură ce forța specifică de presare crește, deformația plastică și ecruisarea granulelor de pulbere crește și ea, astfel încît întrepătrunderea dintre corpul de probă și pereții matriței este din ce în ce mai puțin influențată de mărimea granulelor de pulbere.

Influența lubrifianților asupra frecării dintre particule. Trecînd la cercetarea influenței lubrifiantului asupra forței de frecare, încercările

s-au limitat — pentru motivele arătate încă la început — doar la pulberea metalică cu granulația cuprinsă între 60—100 microni. Din rezultatele indicate în figura 8, reiese că, în cazul utilizării lubrifiantului în condițiile acoperirii moleculare, valoarea forței de frecare scade cu circa 30%. De-

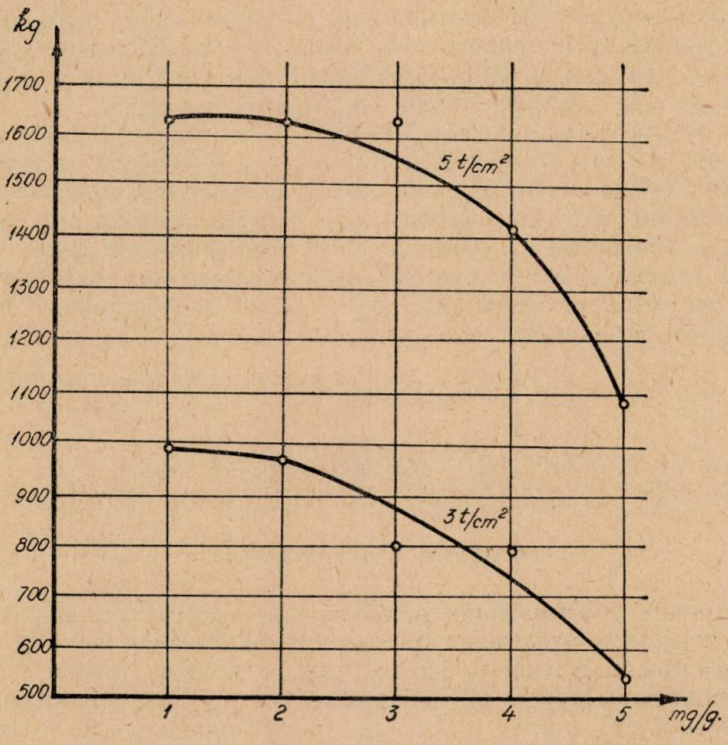


Fig. 9. — Variația forței de frecare în funcție de cantitatea de lubrifiant și de forța de presare.

sigur că importanța acestei scăderi se răsfrînge în special asupra durabilității matriței, durabilitate care crește proporțional cu scăderea forței de frecare.

S-a pus atunci problema dacă nu cumva, mărind cantitatea de lubrifianți, s-ar putea obține rezultate mai bune. Datele experimentale obținute se pot vedea în figura 9. Pe măsură ce crește cantitatea de lubrifiant, valoarea forței de frecare scade. Această scădere este însă oarecum proporțională pînă la acoperirea moleculară, iar după aceea scăderea este mai bruscă.

Comparînd între ele diagramele din figurile 6 și 9, se verifică ipoteza după care oleina are rol activ deplin la acoperirea moleculară. Trecînd peste această limită, surplusul de oleină se comportă numai ca un lubrifiant obișnuit. Rezultă așadar că realizarea unei acoperiri moleculare este suficientă pentru practică, dat fiind că importanță deosebită prezintă

în special proprietățile corpurilor de probă, și că forța de frecare scade într-o măsură mulțumitoare, pînă la realizarea acestei acoperiri.

Concluzii. Din cercetările expuse mai sus, reiese în mod clar, influența pozitivă a lubrifiantului în procesul de presare.

Densitatea corpurilor de probă, obținute în aceleași condiții de presare, crește în cazul întrebuințării lubrifiantului cu 8—10%. La fel, și forțele de frecare dintre corpurile de probă și pereții matriței sînt reduse cu circa 30%. În același timp, lubrifiantul asigură o bună protejare, atît a pulberii cît și a corpurilor de probă, împotriva oxidării.

Din interpretarea rezultatelor, s-au putut trage și unele concluzii ipotetice, atît în ceea ce privește rolul activ al oleinei, cît și asupra relațiilor dintre forțele de frecare și mărimea granulelor pulberilor utilizate.

Metoda de cercetare elaborată își găsește confirmarea prin posibilitățile de interpretare pe care le oferă rezultatele obținute.

În lumina celor de mai sus, reiese necesitatea extinderii cercetărilor și asupra altor lubrifianți, și în special asupra noilor tipuri de pulberi ce se vor elabora.

Laboratorul de tehnolgia metalelor,
Institutul politehnic, Cluj.

О ПРИМЕНЕНИИ СМАЗЫВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРЕССОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Применение смазывающих веществ в процессе прессования металлических порошков оказывает благоприятное влияние как на механические свойства полученных изделий, так и на силы трения.

Кажущийся удельный вес образцов, полученных в одинаковых условиях, возрастает на 8—10% при применении смазки. При этом силы трения между изделием и стенками матрицы уменьшаются приблизительно на 30%. В то же время смазка обеспечивает хорошую защиту как порошка, так и изделия против окисления.

Из полученных результатов можно сделать некоторые выводы об активной роли смазывающих веществ, а также об отношениях, существующих между силой трения и величиной частиц металлического порошка, подвергаемого прессованию.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Вид порошка восстановленного железа гранулометрического состава 60—100 μ.

Рис. 2. — Матрица.

Рис. 3. — Зависимость плотности от удельного давления при прессовании сухих порошков различного гранулометрического состава. 1 — 20—60 μ; 2 — 60—100 μ; 3 — 100—200 μ.

Рис. 4. — Зависимость плотности от удельного давления смазанных порошков различного гранулометрического состава. 1 — 20—60 μ; 2 — 60—100 μ, 3 — 100—200 μ.

Рис. 5. — Зависимость плотности от удельного давления порошка с зернами в 60—100 μ. 1 — со смазкой; 2 — без смазки.

Рис. 6. — Зависимость плотности от количества смазывающего вещества. 1 — 3 т/см²; 2 — 5 т/см².

Рис. 7. — Зависимость силы трения от удельного давления при прессовании сухих порошков различного гранулометрического состава. 1 — 20—60 μ; 2 — 60—100 μ; 3 — 100—200 μ.

Рис. 8. — Зависимость силы трения от удельного давления при прессовании порошка с зернами в 60—100 μ. 1 — без смазки; 2 — со смазкой.

Рис. 9. — Зависимость силы трения от количества смазывающего вещества и давления при прессовании.

SUR L'EMPLOI DES LUBRIFIANTS AU PRESSAGE DES POUDRES MÉTALLIQUES

(RÉSUMÉ)

L'emploi des lubrifiants au cours du pressage des poudres métalliques a une influence favorable, tant sur les propriétés mécaniques des pièces résultées, que sur les forces de frottement.

Le poids spécifique apparent des monolithes, obtenus dans des conditions identiques de travail, augmente de 8 à 10%, lors de l'utilisation de lubrifiants. Par ailleurs, les forces de frottement entre les poudres et les parois de la matrice sont réduites d'environ 30%. Le lubrifiant assure en même temps une bonne protection contre l'oxydation, tant pour la poudre, que pour les monolithes.

Les résultats obtenus ont permis quelques interprétations du rôle actif joué par les lubrifiants, ainsi que d'établir les relations qui existent entre les forces de frottement et la grosseur des grains des poudres métalliques soumises au pressage.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Aspect de la poudre de fer réduit, aux granulations de 60 à 100 μ.

Fig. 2. — Matrice.

Fig. 3. — Variation de la densité en fonction de la force spécifique de pressage pour la poudre sèche, de différentes granulations. *1.* 20 à 60 μ ; *2.* 60 à 100 μ ; *3.* 100 à 200 μ.

Fig. 4. — Variation du poids spécifique en fonction de la force spécifique de pressage pour la poudre lubrifiée, de différentes granulations. *1.* 20 à 60 μ ; *2.* 60 à 100 μ ; *3.* 100 à 200 μ.

Fig. 5. — Variation de la densité en fonction de la force spécifique de pressage, pour la poudre de 60 à 100 μ. *1.* avec lubrifiant ; *2.* sans lubrifiant.

Fig. 6. — Variation du poids spécifique en fonction de la quantité de lubrifiant, *1.* 3 t/cm² ; *2.* 5 t/cm².

Fig. 7. — Variation de la force de frottement en fonction de la force spécifique de pressage pour la poudre sèche de différentes granulations. *1.* 20 à 60 μ ; *2.* 60 à 100 μ ; *3.* 100 à 200 μ.

Fig. 8. — Variation de la force de frottement en fonction de la force spécifique de pressage pour la poudre de 60 à 100 μ. *1.* sans lubrifiant ; *2.* avec lubrifiant.

Fig. 9. — Variation de la force de frottement en fonction de la quantité de lubrifiant et de la force de pressage.

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. Lithman și P. A. Rebinber, *Influența lubrifianților activi asupra presării și aglomerării pulberilor metalice.* DAN SSSR, 1950, t. LXX, nr. 5, p. 851.
2. M. I. Balșin, *Poroșkovaia Metallurghia.* Mașghiz, Moscova, 1948, p. 52.
3. V. N. Gonciarova, *Nekotorie iavlenia, soprovojdaiușcie pressovanie poroșkoobraznih metallov, din Issledovania v oblasti metallokeramiki.* Tniitmaș. Cartea 56, Mașghiz, Moscova, 1953, p. 112.
4. R. Kieffer u. W. Hotop, *Sintereisen und Sinterstahl.* Ed. Springer, Viena, 1948, p. 118.
5. Elena Lăbușcă, *Contribuții la studiul fenomenelor care au loc la presarea unor pulberi metalice.* Studii și cercetări de fizică, t. V, nr. 3—4, 1954, p. 25.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIA PULBERILOR

CÎTEVA DINTRE PROBLEMELE STUDIULUI METALOGRAFIC AL PIESELOR SINTERIZATE DIN PULBERI METALICE*)

DE

ALEXANDRU DOMŞA şi HORIA COLAN

INTRODUCERE

Studiul metalografic al monolitelor sinterizate din pulberi metalice s-a dezvoltat pe baza primelor ipoteze asupra mecanismului difuziunii care provoacă aglomerarea părticelelor. El s-a lovit de la început de mari greutăţi, dat fiind că materialele sinterizate se deosebesc radical de cele obişnuite, prin particularităţi structurale (eterogenitate, porozitate etc.).

Astfel, de exemplu, aliajele obişnuite pentru cuzineţi se caracterizează prin prezenţa unor constituienţi structurali duri alături de alţii moi. În cuzineţii poroşi, porii (10—40%) reprezintă domeniul moale, iar metalul de bază este elementul dur.

Aceasta permite utilizarea, ca metal de bază, pînă şi a fierului.

Porii inter- şi intracristalini, grafitul, carbonul combinat etc. din structura aliajelor pentru cuzineţi, precum şi carburile şi liantul din structura aliajelor dure, sînt cîţiva factori importanţi în studiul metalografic al blocurilor sinterizate.

Proprietăţile fizice şi mecanice vor depinde atît de structura primară (structura părticelelor pulberii iniţiale, porozitate) cît şi de structura secundară (structura fabricatelor finite) aceasta desigur, în afară de influenţa preponderentă a compoziţiei chimice şi a tehnologiei confecţionării.

Influenţa structurii secundare asupra proprietăţilor—şi deci studiul metalografic — sînt aici mai puţin importante decît la aliajele obişnuite, compacte. De exemplu, fierul compact este totdeauna mai rezistent decît

*) Comunicare prezentată la Sesiunea ştiinţifică din aprilie 1956, a Institutului politehnic din Cluj.

cuprul compact ; diferența între proprietățile acestor metale, în stare poroasă, este mult mai mică, astfel încît în unele cazuri fierul poros poate fi chiar mai puțin rezistent. Primează deci influența structurii primare, adică a pulberilor.

De asemenea, în cazul materialelor poroase fier-grafit, trecerea de la structura feritică spre cea perlitică, provoacă variații de proprietăți mai puțin marcate decît la oțelurile obișnuite.

Baza teoretică a studiului structurii materialelor sinterizate o constituie în primul rînd mecanismul aglomerării pulberilor comprimate și încălzite sub punctul de fuziune. De acest mecanism depind : compoziția fazelor sau constituienților structurali, mărimea grăunților, porozitatea și altele. Am detașat de aceea, ca cercetări teoretice și experimentale, următoarele probleme :

— Sinterizarea și diagramele de echilibru,
— Cercetări asupra porozității și structurii.

SINTERIZAREA ȘI DIAGRAMELE DE ECHILIBRU

Se putea presupune că, întrucît diagramele se referă la starea de echilibru, ele nu au utilitate în metalografia blocurilor sinterizate, unde în cea mai mare parte interesează procese de neechilibru. Procesele care însoțesc sinterizarea au însă loc, în realitate, întotdeauna în direcția stabilirii echilibrului. Acest echilibru, al stărilor intermediare și finale, se poate determina în conformitate cu diagramele de echilibru [7].

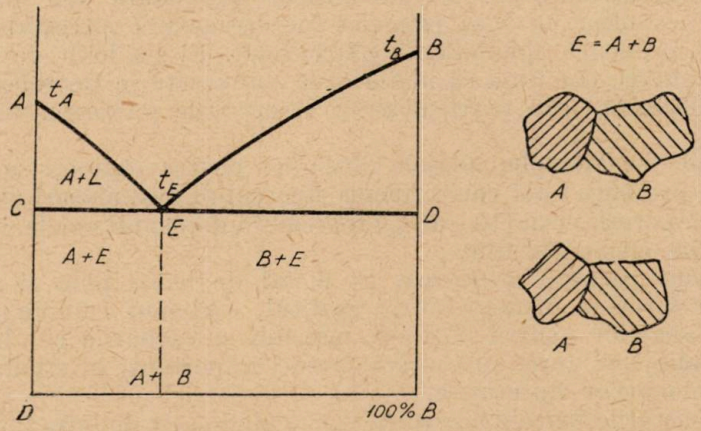


Fig. 1. — Diagramă cu insolublitate în stare solidă (ideală).

Și invers, diagramele de echilibru pot fi determinate prin compoziții de aliaje formate din pulberi metalice. Pregătirea amestecului componenților în diferite proporții este ușoară, însă în acest caz trebuie să se realizeze echilibrul prin încălzire (omogenizarea sistemului). Prezența echilibrului arată că transformarea — ca număr de faze rezultate — nu depinde de calea pe care a fost atinsă starea de echilibru. Structura fazelor, la microscop, depinde însă de mijlocul de obținere.

Sinterizarea a doi componenți, care formează un sistem cu insolubilitate totală în stare solidă, arată că diagrama respectivă (fig. 1) nu este reală. Conform acestei diagrame, amestecul de părticele A și B nu suferă prin încălzire nici o modificare pînă la temperatura eutectică t_e, cînd apare

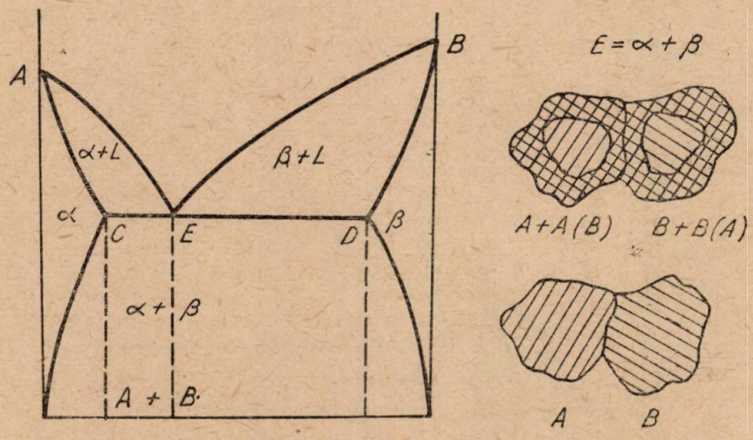


Fig. 2. — Diagramă cu solubilitate limitată în stare solidă (reală).

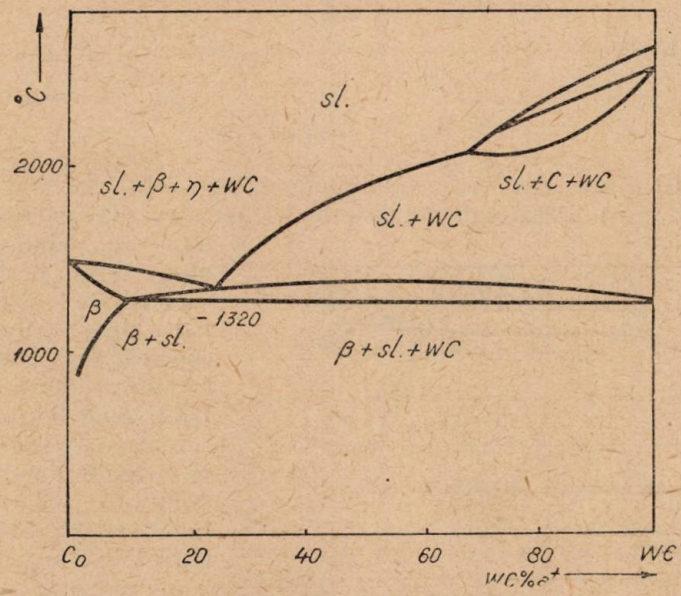


Fig. 3. — Diagramă pseudo-binară WC-Co [7].

faza lichidă. Atunci însă, nu există cauze care ar coborî temperatura de topire a componenților puri (t_A, t_B). Coborîrea temperaturii de topire a părticelelor arată prezența unor fenomene de difuziune reciprocă între A și B. Diagrama reală va fi deci cu solubilitate limitată în stare solidă

(fig. 2). Prin urmare, practic, toți componenții care formează amestec eutectic trebuie să se dizolve, măcar cît de puțin, în stare solidă.

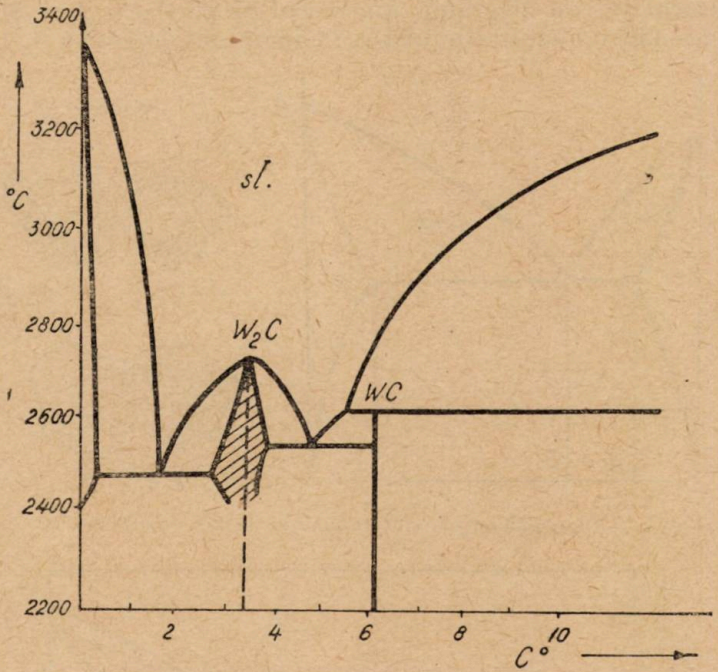


Fig. 4. — Diagrama W-C.

În sinterizare unul dintre componenți are rolul de liant și anume atunci cînd, prin difuziune, contribuie la aglomerarea părticelelor mai dure ale celuilalt component. Astfel, la sinterizarea carburii de wolfram cu cobalt, prin difuziune între acestea, faza lichidă apare la temperaturi mult mai joase decît temperatura de topire a cobaltului. Aceasta se vede din diagrama pseudobinară WC-Co (fig. 3) rezultată din diagrama ternară W-C-Co.

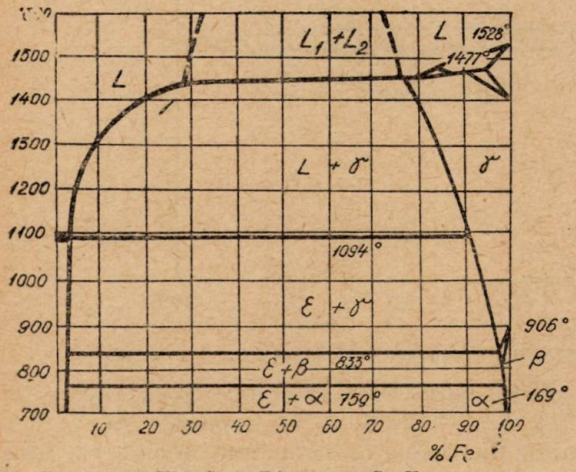


Fig. 5. — Diagrama Cu-Fe.

O legare a unui metal oarecare, dur, cu o combinație chimică a aceluiași metal, este posibilă numai dacă se formează între ele un eutectic cu temperatură

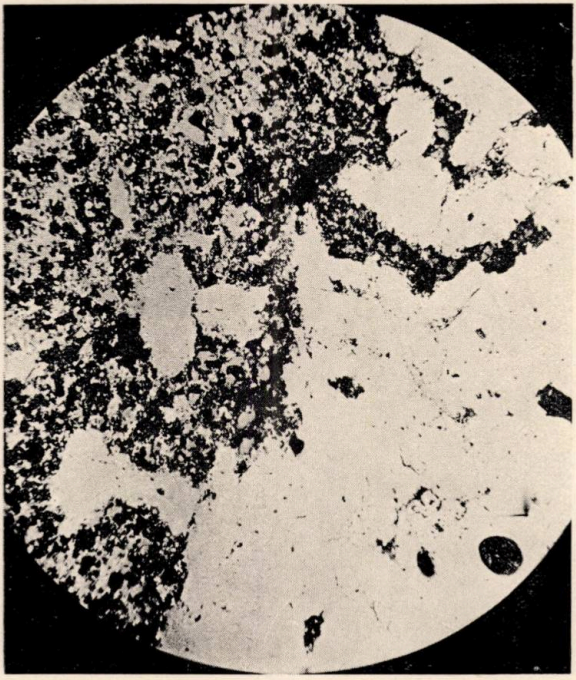


Fig. 6. — Bimetal sinterizat (fier-constantan). Zona de sudură. 90 ×.

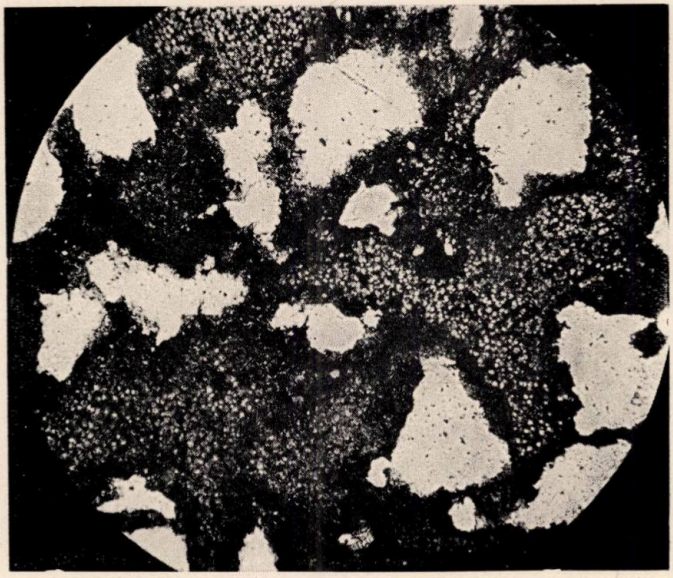


Fig. 7. — Constantan parțial sinterizat. Atacat. 90 ×.

joasă de topire. În diagrama W-C (fig. 4) se vede că se poate cementa W cu W_2C, și nu cu WC. Carbura de wolfram nu apare însă obișnuit sub forma sa inferioară W_2C și din această cauză această legare nu este utilizată.

Cele expuse corespund și pentru sinterizarea cu lianți metalici. Astfel, se pot lega oxizi cu metale, dacă natura oxizilor și metalului, înainte și după sinterizare, rămîne neschimbată.

De exemplu, la sinterizarea oxizilor de aluminiu cu crom, se formează oxizi de crom, combinația este însă izomorfă cu oxidul de aluminiu și unirea părticelelor este posibilă.

La sinterizarea componenților complet insolubili, atît în stare lichidă cît și solidă, proprietățile lor se mențin. Astfel de exemplu, deoarece părticelele de Cu și W nu se dizolvă la încălzire, sinterizatul își va păstra conductibilitatea electrică a cuprului și duritatea wolframului (aliaje pentru contacte electrice).

Dacă însă există o anumită solubilitate, ca de exemplu în sistemul Fe-Cu (fig. 5), conductibilitatea electrică este mult mai mică decît a fierului, sau a cuprului. Solubilitatea depinzînd de temperatură, este posibilă o durificare prin precipitare. Slaba solubilitate a cuprului în fier apare în încercarea făcută asupra sinterizării unui bimetal fier-constantan (fig. 6). Zona de sudură între fierul redus și constantan (60% Cu + 40% Ni) arată că difuziunea este extinsă numai la limitele grăunților. Partea de fier are structura feritică, cu oxizi și pori microscopici. Totuși piesa a obținut o sudură foarte intimă, la aceasta concurînd suprafața mare și pătrunderea grăunților.

În figura 7 este arătată structura unei piese sinterizate din pulbere (pilitură) de cupru și pulbere de nichel, în aceeași proporție de mai sus. Sinterizarea s-a făcut la 950°C, timp de o oră. Apar grăunții mari omogeni de nichel, de culoare deschisă, masa de bază fiind constituită dintr-o soluție bogată în cupru, cu oxizi de cupru globulari. S-a produs o difuziune parțială, limitele grăunților de nichel rămînînd distincte; se observă doar diferența de nuanță la trecerea în zona de cupru.

Din exemplele de mai sus, reiese utilitatea diagramelor de echilibru pentru cunoașterea posibilităților de sinterizare și a proprietăților rezultate.

Difuziunea. Se pot considera două etape în procesul sinterizării. Prima corespunde sudării grăunților, fără o scădere sensibilă a volumului; a doua se referă la eliminarea treptată a porilor, la densificarea aglomeratului. Mecanismul evoluției porozității va fi prin urmare și mecanismul sinterizării.

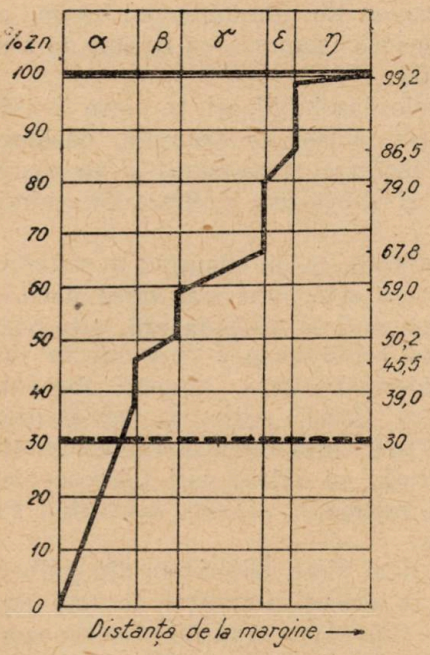
Calculele făcute de Kuczynski, Rhines și alții au dat autodifuziune în volum ca mecanism preponderent al sinterizării, în ambele etape. În primul stadiu, s-a considerat și un mecanism de difuzie la suprafață. Alți cercetători au considerat alte mecanisme (curgerea vîscoasă, curgerea plastică etc.). Cizeron și Lacombe [4] au determinat partea luată de autodifuzia din volum în cursul sinterizării fierului pur,

preparat din carbonil, prin măsurarea indirectă a căldurilor de activare. Eliminarea sau repartizarea diferită a porilor, respectiv mecanismul sinterizării, a rezultat din măsurarea continuă a variațiilor de lungime a probei, prin metoda dilatometrică. Măsurarea a avut loc direct, în cursul sinterizării.

Se constată că viteza de densificare în cursul sinterizării este cu atît mai importantă cu cît presiunea inițială este mai mică.

Contracția totală este de asemenea mai mare pentru pulberea mai puțin comprimată. Curbele trasate continuu la temperatura sinterizării arată compactizarea prin difuziune și nu contracția termică la răcire.

Mersul difuziunii se poate judeca prin măsurarea acestor proprietăți



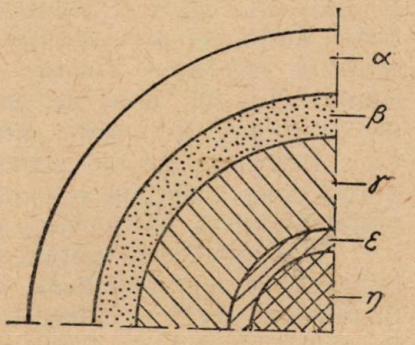


Fig. 8. — Schema unui stadiu intermediar al difuziunii unui amestec de 70% Cu și 30% Zn.

fizice, deoarece ele pot să nu corespundă compoziției pulberii, ca urmare a neatingerii echilibrului.

Compoziția părticelelor în secțiune, variază în timp, în ordinea formării fazelor respective din diagrama de echilibru. Aceste faze, soluții solide sau compuși intermetalici, vor alterna în fiecare grăunte, în stratul de difuziune existînd numai domeniile monofazice, pe cînd cele bifazice din diagrama de echilibru lipsesc.

În figura 8 este reprezentat schematic fenomenul, pentru cazul unui amestec de 70% Cu și 30% Zn, încălzit pînă la omogenizare, la 400°C. Va exista o discontinuitate în variația concentrației în timpul sinterizării. Diagrama construită arată acest lucru pentru un stadiu intermediar al procesului. Se vor forma fazele η, ε, γ, β, α din diagrama Cu-Zn; apoi, pe măsura continuării difuziunii, vor dispărea pe rînd η, ε, γ, β, rămînînd fază α cu 30% Zn. Dacă dimensiunile părticelelor sînt diferite ca

mărime, cantitatea fazelor intermediare va fi diferită. Se vede în general, deci, că natura acestor faze intermediare este determinată de diagrama de echilibru.

CERCETĂRI ASUPRA POROZITĂȚII ȘI STRUCTURII

S-au făcut studii metalografice, atît cu privire la difuziune și la variațiile de porozitate, cît și la structura blocurilor sinterizate din pulberi metalice. Acestea au fost urmărite, atît pe eșantioane cît și pe blocuri sinterizate, în laboratorul de tehnologie al Institutului politehnic din Cluj. O parte din aceste experiențe s-au referit în deosebi la sinterizarea fierului redus din oxizi. S-au utilizat :

— probe cilindrice $d = 15$ mm, $G = 5{,}25$ g,

$d = 22{,}6$ mm ($S = 4$ cm^2), $G = 9{,}50$ g,

— bucșe inelare, pentru cuzineți, de diferite dimensiuni. Înălțimea h a probelor varia cu mărimea presiunii.

Pulberea a constat din fier redus din pojghițe de arsură de la laminare, cu granulații de 0—60 μ, 60—100 μ, 100—200 μ. Presarea s-a efectuat cu o presă hidraulică, utilizîndu-se presiuni de la 1—5 t/cm^2, presare bilaterală. Sinterizarea comprimatelor s-a făcut în cuptor tubular, în atmosferă de gaz metan. La studiul microscopic, s-au utilizat în general măriri în jurul a 100 × pentru porozitate și 300—400 × pentru structură. Remarcăm cîteva probleme caracteristice confecționării de probe metalografice din materialele sinterizate.

Lustruirea se face cu dificultăți, deoarece părticelele dure din material (oxizii) se sfarmă și provoacă zgîrieturi. În figura 9 este arătată micrografia unei probe de bronz grafitat. Se observă porozitate mare, cu grafit inclus ; de asemenea murdărire cu grafit, zgîrieturi prin desprinderi, umplerea porilor etc.

Probele sinterizate, cementate și călite distrug ușor hîrtia cu abraziv, prin desprinderea abrazivului ce pătrunde în pori.

La lustruire și la spălare, probele fiind poroase, se îmbibă cu apă, îngreunîndu-se uscarea lor ulterioară. În același timp alumina pătrunde în pori, făcînd dificilă identificarea acestora, în comparație cu unii oxizi. Probele nu mai pot fi utilizate pentru îmbibare cu ulei.

Atacul chimic progresează în interior din cauza porozității. Rezultă de aici că nu mai putem „șterge" structura prin relustruiri ulterioare și de asemenea lustruirile și atacurile succesive, pentru realizarea unei cît mai mari claritățî a imaginii constituienților structurali, nu dau rezultate. Trebuie deci avută deosebită grijă, atît la lustruire cît și la atacul chimic. Este mai bine ca aceasta să se facă nu prin imersiune, ci prin badijonare cu vată îmbibată în reactivi.

O altă dificultate se întîmpină în identificarea microporilor și oxizilor. Prin lustruire, o mare parte din micropori sînt acoperiți, stratul ecruisat a lui Beilby fiind întins și peste aceștia, mai ales la materialele moi. Contururile acestor micropori vor apărea, tot la atacul chimic, fiind ușor de confundat cu formele structurale globulare.

Oxizii în proporții mari apar clar în probele neatacate. În figura 10 se văd aglomerări de oxizi neredușI, într-o bucșe sinterizată. Se observă de asemenea, între cei doi macropori, niște micropori uniform repartizați. Același lucru se vede și în figura 11, pentru o mărire mai mare.

În mod obișnuit, o parte din micropori apare în continuare printr-o menținere, de cîtva timp, a probelor neatacate (1—2 zile), ceea ce face chiar, ca stratul-oglindă subțire să fie atacat de umiditate. În general, cercetările au dovedit o mult mai mare instabilitate la menținere a acestor probe metalografice, în comparație cu cele din aliaje compacte.

Porozitatea. Comparînd forma și așezarea porilor, cu alte cuvinte evoluția porozității, pentru diferite temperaturi de sinterizare, de durată constantă, și pentru diferite durate de menținere la una și aceeași temperatură, se pot trage unele concluzii de interes practic.

Influența temperaturii de sinterizare. Încercări, făcute cu fier redus, au dat în general rezultate concordante cu ale cercetărilor din literatură, făcute asupra pulberii de fier preparată din carbonil, pentru durate mari de sinterizare. Astfel în figurile 12, 13 și 14 sînt reprezentate trei probe din pulbere de fier din carbonil, sinterizate 60 ore la 770 și 890°C pentru domeniul α și 1 000°C pentru domeniul γ [4].

La început, între 600—700°C, porii erau mari, legați între ei. La 770°C, se constată o diminuare importantă a numărului porilor și a dimensiunilor lor. Forma porilor tinde să devină sferică și localizarea are loc mai adesea la rosturile dintre grăunți și la noduri (fig. 12).

La 890°C, intervine o mărire sensibilă a grăunților și o repartizare a porilor, fie în rosturi (pori deschiși), fie în interiorul grăunților (pori închiși). Se observă o diminuare a numărului de pori (contracție), mărimea lor variind puțin (fig. 13).

Porozitatea este mult mai mare pentru sinterizarea la 1 000°C, care dă pori voluminoși (fig. 14). Nu se poate aprecia dispoziția lor față de rosturile grăunților, deoarece aceștia sînt formați ulterior, la răcire, în cursul transformării $\gamma \rightarrow \alpha$.

Influența duratei. O dată cu mărirea duratei, se observă o diminuare a numărului porilor, și o creștere a dimensiunilor lor, precum și o creștere a proporției de pori închiși. Eliminarea porilor, la sfîrșitul sinterizării, se efectuează de preferință prin intermediul contururilor grăunților.

În ipoteza unui mecanism de difuzie intergranulară, predominant în stadiile ultime ale sinterizării, diminuarea numărului de pori n-ar putea interveni decît numai pentru cei foarte apropiați de limitele grăunților. Prin urmare, eliminarea totală a porilor s-ar putea asigura numai dacă, prin prelungirea duratei sinterizării, s-ar ajunge ca porii în migrație să se găsească la periferia grăunților.

Autodifuziunea în volum are însă rol preponderent la temperaturi în domeniul α, și pentru durate obișnuite de sinterizare. Eliminarea ultimilor pori ar rezulta deci numai pentru durate extrem de mari de sinterizare (sute de ore), printr-un mecanism de autodifuzie intergranulară. Aceasta corespunde cu contracția mare din domeniul α și cu oprirea contracției în domeniul γ, la durate relativ scăzute.

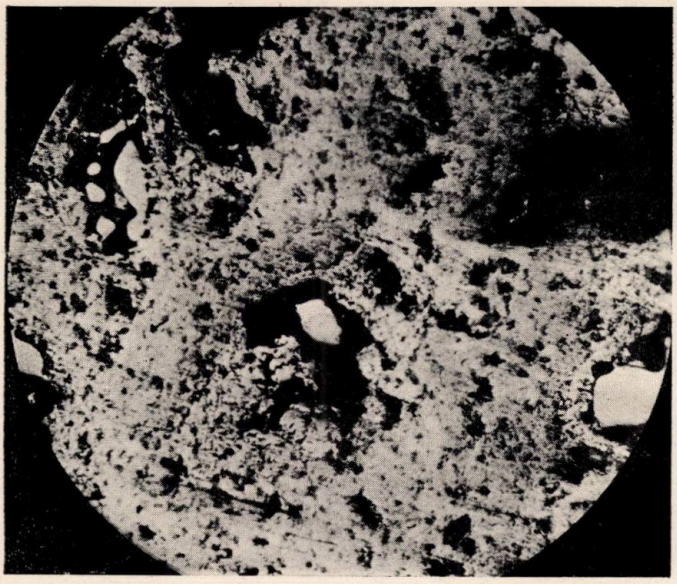


Fig. 9. — Bronz grafitat. Neatacat. 136 ×.

Fig. 10. — Aglomerări de oxizi nereduşi, într-o bucşe sinterizată. Neatacat. 136 ×.

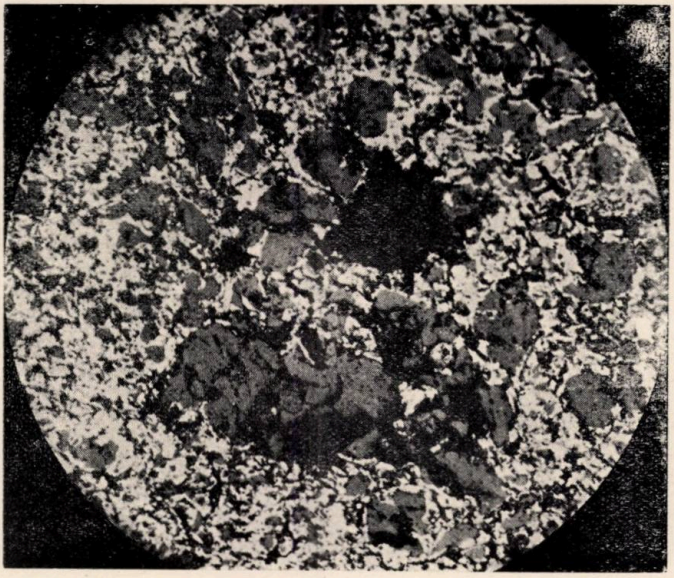


Fig. 11. — Aglomerări de oxizi neredușI, într-o bucșă sinterizată. Neatacat. 322 ×.

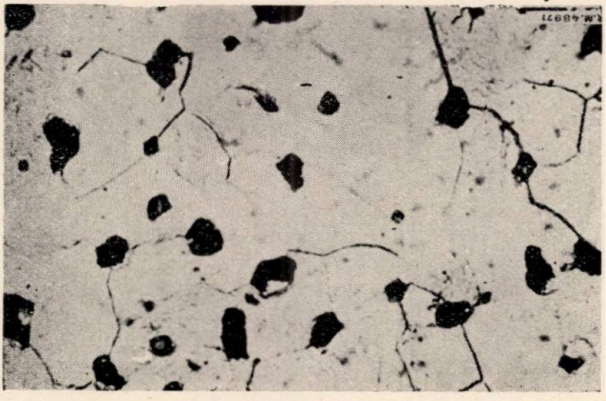


Fig. 12. — Microstructura fierului din carbonil sinterizat 60 ore la 770 °C [4].

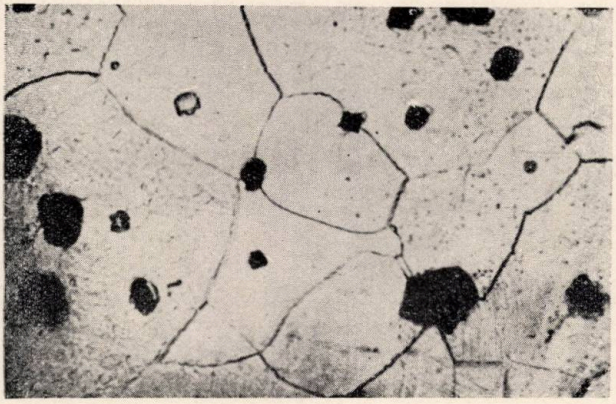


Fig. 13

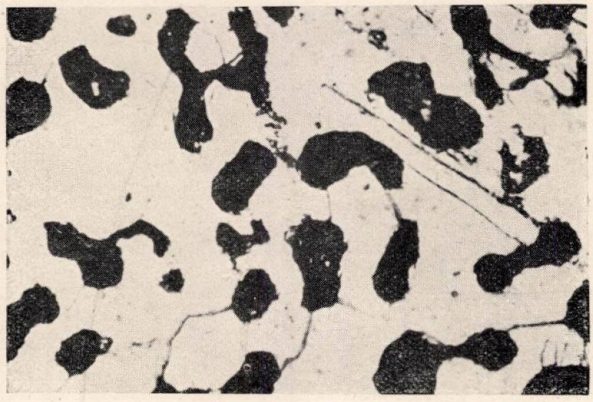


Fig. 14

Fig. 13, 14. — Microstructura fierului din carbonil sinterizat 60 ore la 890 şi 1 000° C [4].

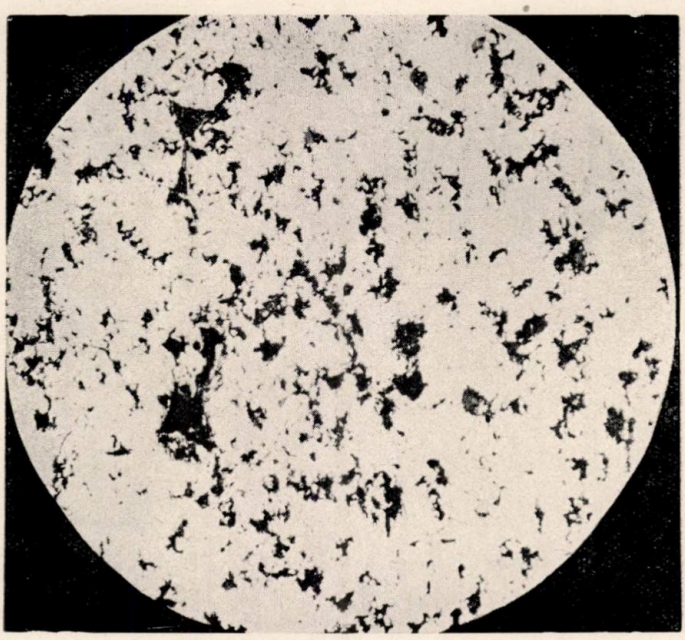


Fig. 15. — Fier redus sinterizat 1 ,5 t/cm², Neatacat. 90 ×.

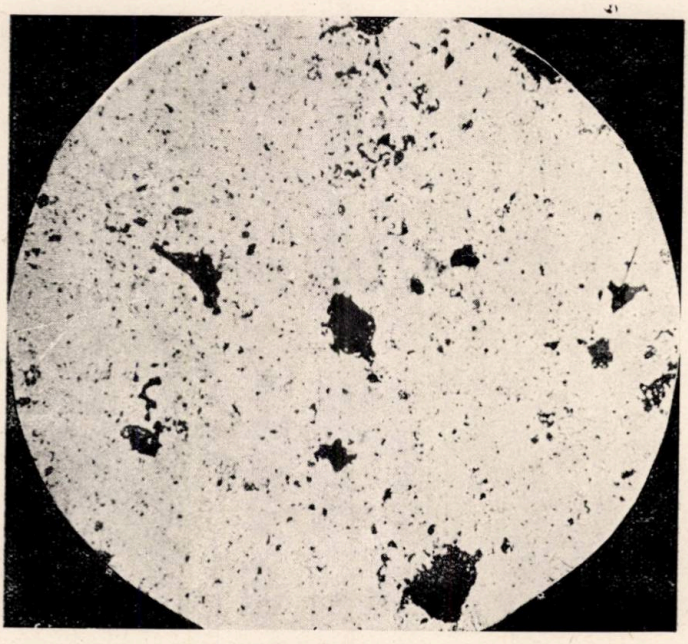


Fig. 16. — Fier redus sinterizat 4 t/cm². Neatacat. 90 ×.

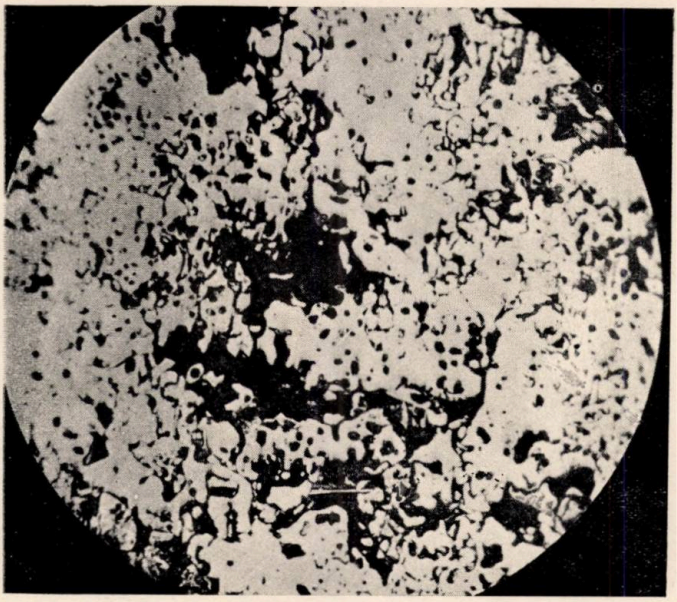


Fig. 17. — Fier redus sinterizat 4 t/cm², cementare 960°C, 6 ore răcire apă 322 ×.

Fig. 18. — Bronz grafitat (11 % Sn, 3 % grafit). Atacat. 90 ×.

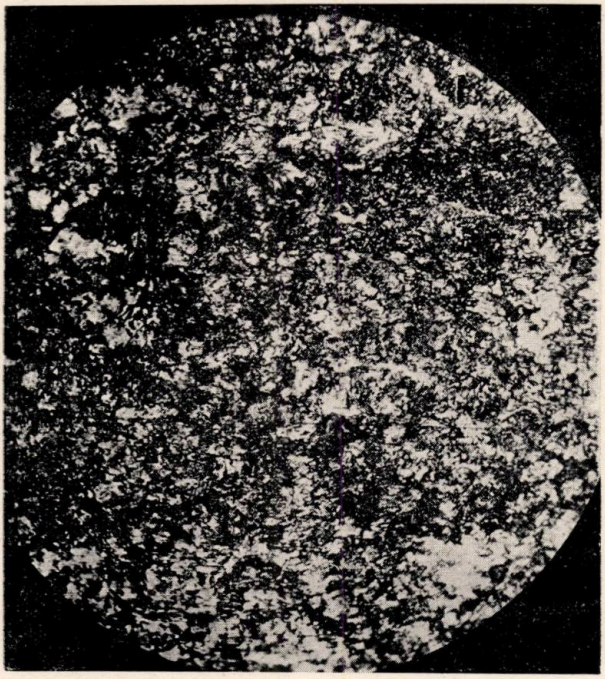


Fig. 19. — Fier redus sinterizat, 60—100 μ, 3 t/cm^2, sinterizare 860°C. 212 ×.

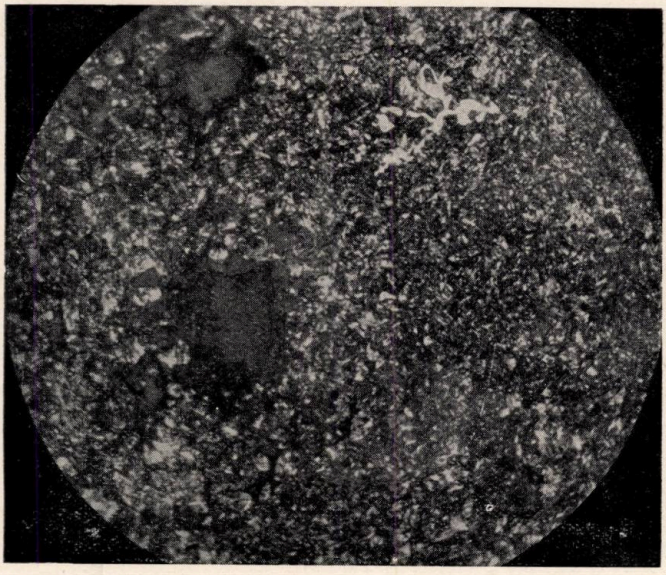


Fig. 20. — Fier redus sinterizat, 100—200 μ, 4 t/cm^2, cementare 960°C, 6 ore călire apă 322 ×.

Influența proporției de pori deschiși și închiși. Are importanță și proporția între porii deschiși și închiși. Porii își pot diminua volumul și pe loc, deoarece tensiunea superficială a metalului comprimă gazul (H, CH_4) în pori și el difuzează către suprafața liberă a probei, sau către un por mai mare. La porii deschiși, conectați, trecerea se va face cu ușurință spre exteriorul piesei. La cei închiși, gazul va putea scăpa numai prin defectele rețelei cristaline a metalului, prin deplasări de materie (respectiv de lacune) spre limitele grăunților. Viteza de difuziune a gazului este inferioară celei de migrație a defectelor rețelei și aceasta explică trecerea gazului spre porii mari. Cu toate acestea, compactizarea metalului, la sinterizarea de durată, este cu atît mai îngreunată cu cît sînt prezenți mai mulți pori închiși.

Pentru cuzinetii poroși, după Bebnev [2], [3], porii deschiși, accesibili îmbibării cu ulei, trebuie să fie 70—80%. Între aceștia, trebuie însă considerați toți porii care se găsesc în rosturile dintre grăunți.

Influența presiunii inițiale. Cu cît presiunea inițială este mai mare, cu atît crește mai mult proporția de micropori. În schimb scade numărul macroporilor. Porii apar în forme mai adunate, cu contururi distincte și rotunjite. Această concluzie este generală, pentru toate granulațiile și rezultă din încercările făcute.

Porozitatea în ansamblu scade cu presiunea inițială. S-a putut remarca totuși o variație a ei, destul de neobișnuită, la presiuni mici. Astfel, la presiunea de 1 t/cm², porozitatea este destul de mică (10—15%), apoi între 1,5—2 t/cm² se obține porozitatea cea mai mare, trecînd chiar de 40% (fig. 15). În continuare, la presiuni mai mari, porozitatea scade continuu. Porozitatea cea mai corespunzătoare se obține la circa 4 t/cm² (fig. 16).

La 1,5 t/cm², porozitatea constă atît din macropori conectați, cu contururi foarte neregulate, cît și din pori mici și mijlocii, între cei mari. Explicația acestei porozități mari, la 1,5 t/cm², trebuie căutată în preponderența unui alt mecanism de sinterizare, pentru aceste presiuni mici (0,5—1,5 t/cm²), autodifuziunea în volum fiind foarte redusă. Această variație a porozității trebuie pusă în legătură cu influența pe care o poate avea gradul de ecruisare al pulberilor asupra recristalizării și deci asupra difuziunii.

Alte influențe. Influența granulației nu a fost cercetată în mod special. Natural, pentru aceeași presiune inițială, pulberile mai grosolane vor da piese de porozitate mai mare decît cele fine.

Din încercările de cementare și călire a unor probe, a reieșit și o oarecare schimbare de formă a microporilor, cu ocazia călirii. În figura 17 este arătată o probă neatacată, granulație 100—200 μ, 4 t/cm², cementată și sinterizată la 960°C, 6 ore, răcită în apă. Microporii (în microfotografie s-a ales o aglomerare, $M = 322\times$) au forme adunate, ascuțite, ca rezultat al puternicii contracții termice la răcire.

În general, în materialele sinterizate poroase, unde un component ajunge în faza lichidă, se observă pătrunderea acestuia în interiorul porilor. În figura 18 este reprezentată structura unui bronz grafitat. Masa de bază este bronz sărac în staniu, cu oxizi punctiformi. Staniul în exces,

topit, a pătruns în pori în jurul grafitului. Fenomenul este general, la utilizarea umplerii porilor cu un metal mai ușor fuzibil, pentru mărirea rezistenței (Cu, Pb).

Dacă sinterizarea are loc sub temperatura lui de topire, metalul ia forma de cristale neregulate, izolate și neuniform repartizate. La sinterizarea peste punctul de fuziune, metalul se repartizează mai uniform și învăluie unii constituenți concentric („ochi de bou"), sau umple parțial porii.

STRUCTURA MASEI DE BAZĂ

Piesele poroase, sinterizate din pulbere de fier redus, prezintă în general următoarele structuri :

— structură feritică, cu pori ;

— structură perlito-feritică, optimă pentru cuzineți, dat fiind coeficientul de frecare redus ;

— structură perlitică, eventual cuprinzînd și cementită, structural liberă.

Structura feritică are un coeficient de frecare superior celei perlito-feritice. Aceasta se explică prin acțiunea abrazivă a oxizilor în procesul frecării.

Prin carburare, datorită mediului de CH_4, piesele și probele realizate au avut în general structură perlito-feritică (fig. 19). S-au obținut însă și structuri perlitice, suficient de omogene, la piesele cementate după sinterizare. Structura este potrivită pentru fabricarea pieselor compacte, cu mică porozitate, destinate sarcinilor mici și mijlocii, precum și pentru cuzineții poroși, servind rulării arborilor călîți. Aceasta, deoarece materialele antifricțiune cu structura perlitică au o rezistență de circa două ori mai mare decît cele cu structură feritică. Călirea pieselor carburate mărește de asemenea foarte mult rezistența și duritatea.

În figura 20 este arătată microstructura unei piese cementate și călite în apă. Finețea structurii este remarcabilă, în comparație cu figura 19, deși atît granulația pulberii cît și mărirea sînt mai mari.

În macrostructura bucșelor s-a întîlnit și o oarecare proporție de cementită și anume cu atît mai mare cantitate cu cît bucșele erau confecționate din pulberi cu granulații mai mici.

În cazul structurilor de bază feritice, la porozități mari, granula are dimensiuni mai mici decît la porozitate mică. Porozitatea urcată îngreunează creșterea granulei de austenită, la recoacere, din cauza izolării particelelor de pulbere. La încălzire accelerată, structura are grăunții mai fini, din cauza micșorării creșterii lor la menținerea la temperatură.

O mare parte din probele cercetate cuprindeau proporții apreciabile de oxizi, rămași neredușI din arsura de origine a pulberii. De altfel, o anumită proporție (5—10%) este inerentă pulberii de fier redus. Oxizii se prezintă, în probele neatacate, cu forme globulare, cu contururi distincte și de o culoare cenușie-lăptoasă.

La sinterizare, carbonul pătruns se arde parțial în contul oxigenului din oxizii prezenți în pulbere. S-a obținut astfel o bună parte din probe cu o cantitate infimă de oxizi, în special pentru presiuni inițiale mai mici.

CONCLUZII

1. Diagramele de echilibru au un rol important în metalurgia pulberilor, constituind o bază teoretică și pentru acest procedeu tehnologic. Ele pot să ajute în :

— aprecierea posibilității de sinterizare a doi componenți, prin formarea unor eutectice între ei, formare legată de un minimum de solubilitate reciprocă.

— identitatea fazelor rezultate la atingerea echilibrului, cît și a celor intermediare în cursul sinterizării.

De asemenea, diagramele de echilibru arată apariția fazei lichide la sinterizare și eventual a unor compuși chimici cu rol dăunător (fragilitate), sau pozitiv (ca cement). În cazul sistemelor ternare, diagramele arată posibilitatea sinterizării pe baza considerării diagramelor pseudobinare. Solubilitatea variabilă în stare solidă arată posibilitatea unor tratamente de durificare prin precipitare.

2. Din practica metalografică de laborator, au fost arătate o serie de concluzii. Dificultatea mare a identificării structurii fragmentate, de oxizi și micropori, poate fi înlăturată numai prin studiul în etape al probelor neatacate și printr-o fotografiere obligatorie a acestora la două măriri (100 × , 300 ×). Astfel se rezolvă și aprecierea macro- și microporilor, a porilor în legături etc.

3. Contracția la sinterizare (densificarea) este mai puternică la presiuni relativ mici inițiale, în general cele corespunzătoare procedeului util tehnologic pentru cuzineții poroși (3—6 t/cm^2). Această contracție puternică nu se poate evita ; ea face parte din însăși mecanismul sinterizării. Trebuie utilizată neapărat viteza mai mare de autodifuzie a fierului α, în comparație cu fierul γ. Din încercări, a rezultat că difuziunea s-a produs suficient la aceste temperaturi. În plus, există posibilitatea aprecierii poziției porilor în raport cu limitele grăunților, ceea ce nu e cazul pentru sinterizarea la temperaturi peste A_3.

4. Piesele sinterizate, pe bază de fier redus, au arătat, la studiul metalografic, următoarele caracteristici :

— structură ferito-perlitică fină, în majoritatea cazurilor cu o repartizare foarte omogenă ;

— o cantitate prea mare de oxizi în unele probe, ceea ce denotă că procedeul reducerii scoriilor trebuie îmbunătățit ;

— proporția mare de micropori, în comparație cu macroporii, ceea ce limitează domeniul de utilizare.

Laboratorul de tehnologia metalelor,
Institutul politehnic, Cluj

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Работа содержит ряд практических наблюдений, сделанных при применении металлографических методов изучения монолитов, спекаемых из порошков. При применении этого технологического процесса, характеризующегося неравновесными состояниями, подчеркиваются возможности и пределы использования диаграмм равновесия и объясняются наблюдаемые явления.

Даются микрографии некоторых объектов, приготовленных в лаборатории прессованием и спеканием порошков восстановленного железа, графитированной бронзы и пр.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма нерастворимости в твердом состоянии (идеальном).
Рис. 2. — Диаграмма ограниченной растворимости в твердом состоянии (действительном).
Рис. 3. — Пвсевдобинарная диаграмма Wc-Co.
Рис. 4. — Диаграмма W-C.
Рис. 5. — Диаграмма Cu-Fe.
Рис. 6. — Спекшийся биметал (железо-константан). Зона сварки. ×90.
Рис. 7. — Частично спекшийся константан. Протравлено. ×90.
Рис. 8. — Схема промежуточной стадии диффузии в смеси из 70% Cu и 30% Zn.
Рис. 9. — Графитированная бронза. Не протравлено. ×136.
Рис. 10. — Агломераты невосстановленных окислов в спекшейся втулке. Не протравлено. ×136.
Рис. 11. — Агломераты невосстановленных окислов в спекшейся втулке. Не протравлено. ×322.
Рис. 12. — Микроструктура железа из спекшегося карбонила за 60 часов при 770, [4].
Рис. 13 и 14. — Микроструктура железа из спекшегося карбонила за 60 часов при 890 и 1 000° [4].
Рис. 15. — Спекшееся восстановленное железо 1,5 т/см². Не протравлено. ×90.
Рис. 16. — Спекшееся восстановленное железо 4 т/см². Не протравлено. ×90.
Рис. 17. — Спекшееся восстановленное железо 4 т/см². Цементировано при 960°. 6 часов охлаждалось водой. ×322.
Рис. 18. — Графитированная бронза (11% Sn, 3% графит) протравлено. ×90.
Рис. 19. — Спекшееся восстановленное железо, 60 — 100 μ, 3 т/см². Спекание при 860°. ×212.
Рис. 20. — Спекшееся восстановленное железо, 100 — 200 μ, 4 т/см². Цементировалось при 960° 6 часов. Закалка водой. ×322.

QUELQUES PROBLÈMES DE L'ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE DES PIÈCES FRITTÉES À PARTIR DE POUDRES MÉTALLIQUES

(RÉSUMÉ)

Le mémoire comprend une série d'observations, d'ordre pratique, sur l'application des méthodes métallographiques à l'étude des monolithes en poudres frittées.

Les auteurs insistent sur les possibilités et les limitations de l'utilisation des diagrammes d'équilibre et interprètent les phénomènes rencontrés lors de l'emploi de ce procédé technologique, qui est caractérisé par des états hors d'équilibre.

On présente les micrographies de quelques pièces pressées et frittées au laboratoire, obtenues à partir de poudres de fer réduit, de bronze graphité, etc.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'un système à insolubilité totale à l'état solide (idéal).
Fig. 2. — Diagramme d'un système à solubilité limitée à l'état solide (réel).
Fig. 3. — Diagramme pseudo-binaire W-C-Co [7].
Fig. 4. — Diagramme W-C.
Fig. 5. — Diagramme Cu-Fe.
Fig. 6. — Bimétal fritté (fer-constantan). Zone de soudure. 90 ×.
Fig. 7. — Constantan partiellement fritté. Attaqué. 90 ×.
Fig. 8. — Schéma d'une étape intermédiaire de la diffusion dans un mélange de 70 % de Cu et 30 % de Zn.
Fig. 9. — Bronze graphité. Non attaqué. 136 ×.
Fig. 10. — Agglomérations d'oxydes non réduits, dans un coussinet fritte. Non attaqué 136 ×.
Fig. 11. — Agglomérations d'oxydes non réduits, dans un coussinet fritté. Non ataque 322 ×.
Fig. 12, — Microstructure du fer (préparé à partir du carbonyle) fritté pendant 60 heures à 770°,°C [4].
Fig. 13, 14. — Microstructure du fer du carbonyle. fritté pendant 60 heures à 890 et 1000°C [4].
Fig. 15. — Fer réduit, fritté à 1,5 t/cm . Non attaqué. 90 ×.
Fig. 16. — Fer réduit, fritté à 4 t/cm². Non attaqué. 90 ×.
Fig. 17. — Fer réduit, fritté à 4 t/cm², cémentation à 960°C (6 heures) trempé à l'eau 322 ×.
Fig. 18. — Bronze graphité (11 % de Sn, 3 % de graphite). Attaqué. 90 ×
Fig. 19. — Fer réduit fritté, 60 à 100 μ, à 3 t/cm², frittage à 860°C. 212 ×.
Fig. 20. — Fer réduit fritté, 100 à 200μ, à 4 t/cm², cémentation à 960°C (6 heures), trempé à l'eau. 322 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. Balşin M. I., *Poroskovaia Metallurghia.* Maşghiz, 1948.
2. Bebnev P. I., *Poristie podşipniki na jeleznoi osnove s povtşenimi i antifrikţionimi i mehaniceskimi svoistvami.* TNIITMAS, cartea 56, Maşghiz, 1953, p. 5.
3. Bebnev P. I. *Koefitient trenia i iznos poristovo jelezografita.* TNIITMAS, cartea 56, Maşghiz, 1953, p. 69.
4. Cizeron G. et Lacombe P., *Influence des phénomènes d'autodiffusion dans les frittages du fer pur d'origine carbonyle.* Rev. de Metallurgie, 1955, nr. 10, p. 771.
5. Frenkel I. I., *Introducere în teoria metalelor.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1953.
6. Kieffer R. und Hotop W., *Sintereisen und Sinterstahl.* Viena, 1948, p. 336.
7. Steinitz R., J. Metals, 1953, t. 191, p. 891.
8. * * * *Maşinostroenie,* Maşghiz, 1947, vol. 4, p. 255.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIA PULBERILOR

ASUPRA FOLOSIRII ÎNCĂLZIRILOR PRIN CURENŢI DE ÎNALTĂ FRECVENŢĂ PENTRU SINTERIZAREA PULBERILOR METALICE ŞI ÎN SPECIAL A CELOR REFRACTARE *)

DE

A. DOMŞA, G. MÜLLER, T. BERECZKI şi ŞT. KOVÁCS

Încălzirea prin curenţi de înaltă frecvenţă se aplică, în metalurgia pulberilor, pentru sinterizarea plăcuţelor şi blocurilor dure, a căror confecţionare necesită o presare la temperatură înaltă, pentru realizarea densităţii maxime posibile. În celelalte domenii ale producerii pieselor curente în serie, încălzirea prin curenţi de înaltă frecvenţă nu este răspîndită.

Utilizarea ei este totuşi foarte indicată pentru că permite a se realiza, cu multă uşurinţă, temperaturile înalte, necesare sinterizării metalelor refractare, pe lîngă că prezintă şi o serie de alte avantaje tehnologice, din punctul de vedere al utilajului relativ simplu, al timpului de sinterizare extrem de scurt şi al efectelor specifice de sinterizare.

Aparatura folosită şi modul de lucru. Pentru experienţele relatate în cele ce urmează, s-a utilizat un generator de înaltă frecvenţă, cu eclatori de extincţie, proiectat şi construit în Institutul politehnic din Cluj, cu o frecvenţă de circa 100—300 kHz şi cu o putere, la bornele de ieşire, reglabilă între 2 şi 7 kW.

Dispozitivul folosit (fig. 1) era alcătuit din următoarele părţi principale : inductorul *a*, răcit cu apă, suportul *b* al piesei, format dintr-o ţeavă de porţelan foarte refractar, prin care s-a introdus un pirometru cu termocuplu pînă la piesa *c*, un tub de sticlă refractară cu două dopuri, închis ermetic *d*, în care sînt introduse inductorul şi două ţevi *e* pentru intrarea şi ieşirea gazului protector folosit.

Dispozitivul de sinterizare a fost completat şi cu un pirometru optic, cu radiaţie parţială, în vederea controlării temperaturilor realizate, fără

*) Comunicare prezentată în Sesiunea ştiinţifică din aprilie 1956, a Institutului politehnic din Cluj.

inerție. Acest instrument a fost reglat în prealabil la temperatura dorită și luneta lui dirijată spre suprafața piesei, așa încît atingerea temperaturii dorite se putea observa imediat, prin dispariția imaginei filamentului.

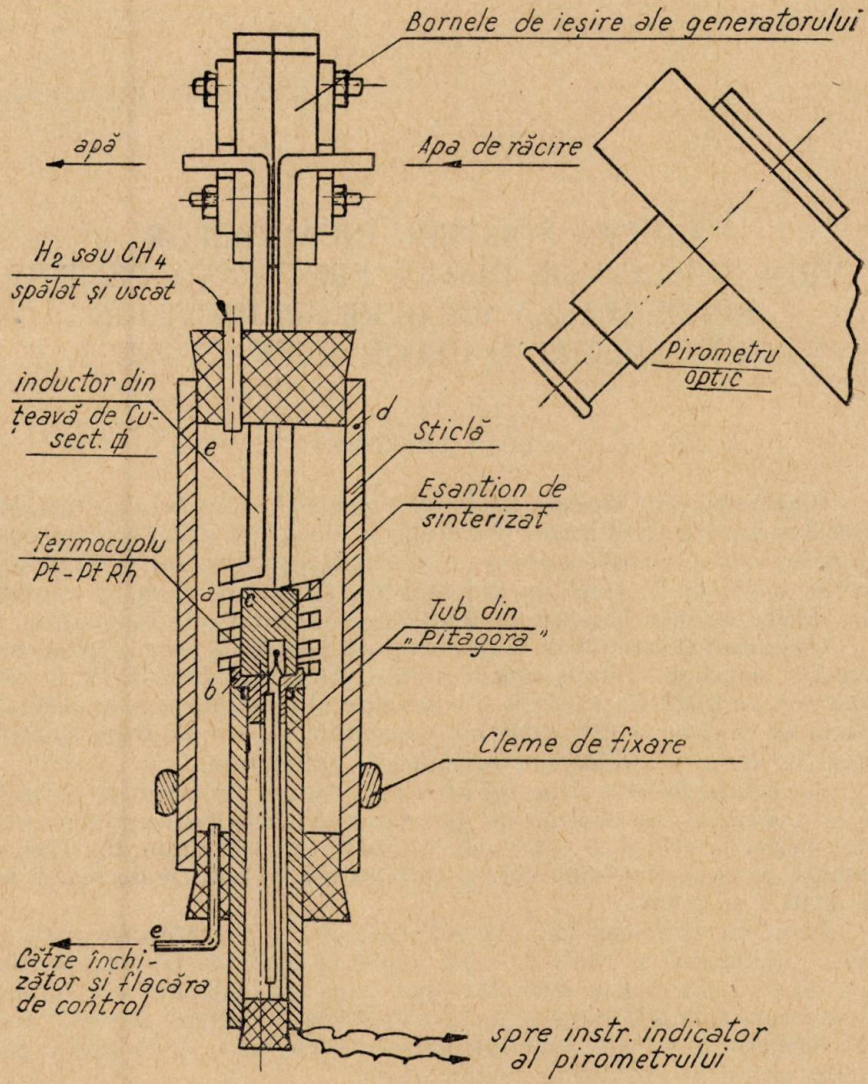


Fig. 1. — Dispozitiv pentru sinterizare prin încălzire cu înaltă frecvență.

După introducerea piesei în dispozitiv, se umple spațiul interior al dispozitivului cu gazul protector, filtrat și uscat, și se pornește generatorul, cu o putere constantă. La frecvența dată a generatorului și la constantele

fizice ale pieselor presate, penetrația curentului de inducție poate fi calculată conform formulei cunoscute

$$p = K\sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}},$$

p cm $\rho\,\Omega$cm f Hz $K \cong 50{,}30$

în cazul pieselor cercetate $p = 3-4$ mm.

Conductibilitatea termică a materialului joacă un rol important în încălzirea uniformă a pieselor. Pentru asigurarea încălzirii cît mai uniforme și mai rapide a piesei, s-au utilizat parametri electrici corespunzători, putere specifică relativ mică și energie specifică mai mare. Pe lîngă parametrii aceștia, s-au folosit intervalele de timp necesare pentru egalizarea temperaturilor. Energia electrică a fost produsă sub formă de impulsuri.

Forma pieselor presate din diferite pulberi metalice a fost cilindrică, cu diametrul de 10—14 mm și de înălțimi între 2 și 8 mm. Pentru măsurarea cît mai exactă a temperaturii atinse de piese, acestea s-au găurit la partea lor inferioară, pentru introducerea sudurii unui cuplu termoelectric de Pt-PtRh.

Eșantioanele s-au confecționat din trei feluri de materiale experimentale : pulbere de fier redus, amestec de pulbere corespunzător compoziției unui oțel rapid, și pulbere de tungsten.

Sinterizarea pulberilor de fier. Au fost experimentate, în primul rînd, piese presate cu 3—5 t/cm^2, din pulbere de fier redus, obținută din pojghițe de arsură de laminoare, cu granulații de 0—60 și 100—200 microni. Temperaturile de sinterizare au fost de 900 și 1200°C, cu durata de menținere de 7 și de 180 secunde.

Din rezultatele experiențelor, s-a constatat că sinterizarea granulelor s-a realizat deja pentru menținere, la temperatura respectivă de circa 5—7 secunde. Temperatura de sinterizare optimă pentru această categorie de pulberi s-a arătat a fi între 1100 și 1150°C. La aceste temperaturi, nu se observă nici o variație apreciabilă de structură și de duritate, pentru durata de menținere de la 7 la 180 secunde. S-a constatat, în schimb, că piesele obținute la temperatura de 900°C sînt de structuri nepotrivite și fragile.

Figurile 2 și 3 reprezintă microstructurile pieselor sinterizate la temperatura optimă, cu durata de menținere 7 secunde de diferite granulații și forțe de presare.

S-au confecționat apoi niște eșantioane dintr-un amestec de pulberi de compoziția unui oțel rapid cu 20% W, 5% Cr, 75% Fe redus și carburat, cu scopul de a se studia posibilitatea de a elabora oțeluri complexe sintetice, prin aceeași metodă. Experiențele s-au făcut la o temperatură de sinterizare de 1300°C, cu menținere de 7—11 secunde. Rezultatele au fost satisfăcătoare, urmînd ca cercetările în această direcție să se continue mai tîrziu.

Prepararea pulberii de tungsten. Scopul principal al încercărilor a fost însă acela de a confecționa elemente (pastile) de contact electric, cu baza

de metale refractare. Pentru aceasta, s-au studiat îndeosebi posibilităţile de obţinere a pulberii de tungsten şi sinterizarea ei pri n metoda mai sus arătată.

Elementele de contact pentru circuitele electrice trebuie să reziste la temperaturi înalte şi la eroziunea mecanică cauzată prin scîntei, în timpul închiderii şi deschiderii circuitelor, cu parametri electrici foarte variaţi.

Pentru prepararea pulberii de tungsten, s-a pornit de la un ferotungsten industrial, folosit pe scară întinsă în oţelării. Pentru prelucrarea chimică în tungsten metalic pur se pretează pulberea de ferotungsten, care se formează la manipularea în magazii a acestui feroaliaj friabil. Aceeaşi pulbere se întrebuinţează cu randament mai slab la alierea oţelurilor decît bucăţile mai mari, fiindcă o mare parte din ea se oxidează atunci cînd se introduce în cuptor şi trece imediat în zgură.

Pentru dezagregarea pulberii de ferotungsten, s-a folosit un amestec alcalin oxidant de sodă şi azotat de potasiu, în oarecare exces faţă de cantităţile calculate stoechiometric.

După răcire, topitura s-a spălat cu apă, pentru a se extrage tungstatul alcalin, care trece în soluţie şi care se separă apoi prin filtrare de fierul rămas insolubil. Soluţia clară de tungstat se tratează cu soluţie de $CaCl_2$ pînă ce nu mai dă precipitat. Rezultatul este un precipitat alb, de tungstat şi de carbonat de calciu. Acesta a fost descompus cu acid clorhidric. Acidul tungstic rezultat, spălat prin decantare de clorura de calciu, a fost apoi aglomerat prin încălzire pînă în momentul în care îşi schimbă culoarea albă în galbenă-verzuie şi devine permeabil pentru soluţii. Spălarea s-a reluat apoi, cu apă slab acidulată cu acid clorhidric, pentru evitarea pierderilor. Prin uscare şi calcinare, s-a obţinut trioxidul de tungsten în stare pură, şi cu un randament apropiat de cel teoretic.

Trioxidul de tungsten a fost apoi redus în hidrogen. În funcţie de temperatură şi de viteza curentului de hidrogen, apar diferite fenomene chimice şi fizice, care influenţează calitatea pulberii de tungsten. S-a constatat, în timpul reducerii, în funcţie de parametrii amintiţi, că intervine o oarecare sublimare de WO_3, o reducere parţială în W_2O_5 şi WO_2, precum şi aglomerarea tungstenului metalic sub forma de cristale mai mari lucioase. Observarea şi interpretarea acestor fenomene a permis stabilirea unei serii de date practice, necesare pentru reducerea oxizilor de tungsten în condiţii favorabile.

Pulberea de tungsten metalic, obţinută pe această cale, este de culoare cenuşie, cu luciu metalic, avînd granulaţii de ordinul a zece microni.

Sinterizarea plăcuţelor de tungsten. Încercările pentru obţinerea de piese din această pulbere fuseseră începute mai demult, în scopul confecţionării elementelor de contact electric pentru distribuitorii motoarelor cu explozie. La început, singura posibilitate de a obţine tungsten sinterizat fusese folosirea unui cuptor tubular, încălzit cu baghete de silit, cu care s-au putut atinge temperaturi de cel mult 1400°C. Desigur, acestea nu erau suficiente pentru sinterizarea tungstenului pur. S-au încercat atunci sinterizări cu adaose de Ni sau de Cu, ca lianţi. Sinterizarea a reuşit, însă tabletele de contact încercate într-un motor cu 6 cilindri, la turaţia de regim, după 24 de ore de funcţionare, au prezentat puncte de

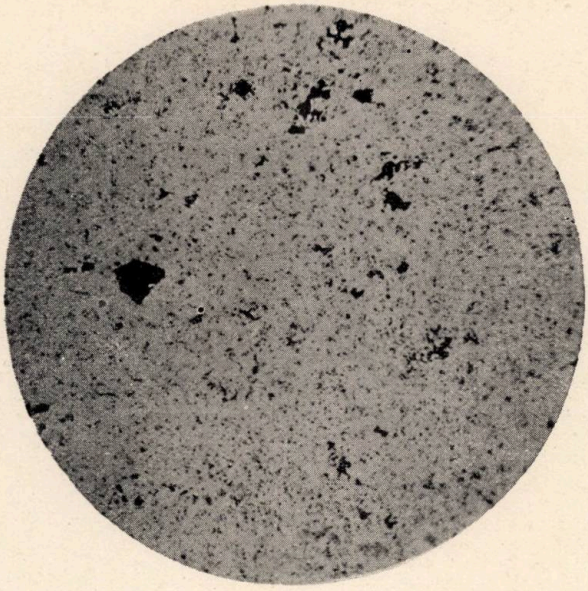


Fig. 2. — Fier redus sinterizat la 1 150°C (0—60 μ, 5 t/cm²)
212 ×.

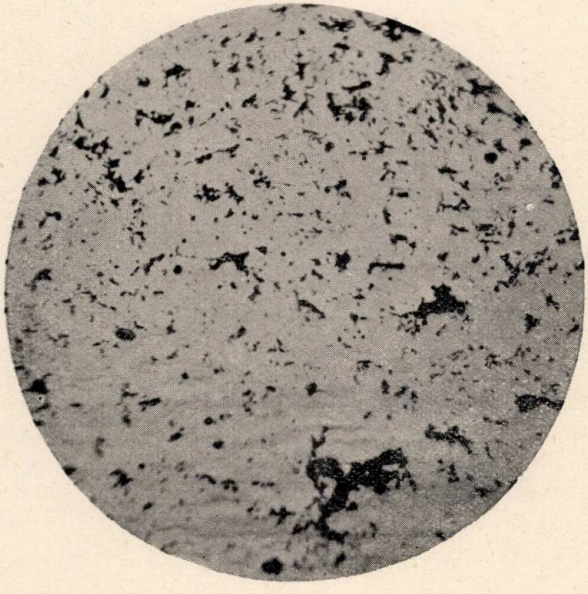


Fig. 3. — Fier redus sinterizat la 1 150°C (0—200 μ, 3 t/cm²).
212 ×.

eroziune, vizibile la microscop. Impregnarea tabletelor de tungsten cu cupru sau cu argint topit n-a dat rezultate decît atunci cînd tabletele au fost presinterizate cu adăugarea unui metal care se aliază cu cuprul sau cu argintul, cum ar fi nichelul. În caz contrar, apare același fenomen ca la imersia unui obiect de sticlă, sau de porțelan, în mercur. Tabletele de contact obținute pe această cale n-au dat nici ele rezultate, fiindcă metalul străin nedispersat în tungsten reprezintă centre de eroziune și de scăderi locale ale punctului de topire.

În urma acestor experiențe, s-a stabilit că elementele de contact puternic solicitate, cum sînt cele din distribuitoarele motoarelor sau din eclatori, trebuie să fie făcute chiar din tungsten pur.

Sinterizarea tungstenului fără adause n-a reușit decît numai utilizîndu-se încălzirea prin înaltă frecvență. Pentru pulberea de tungsten, temperatura de sinterizare este de circa 3000°C. Timpul de menținere este de 10—15 secunde.

Temperaturile atît de înalte necesită susținerea pastilelor pe un suport ceramic refractar. S-au confecționat asemenea suporturi din oxid de magneziu. În ceea ce privește refractaritatea și neutralitatea chimică față de tungsten a oxidului de magneziu, suporturile s-au comportat bine.

O altă latură specifică a problemei o constituie rezistența electrică, mare, a tungstenului. Plăcuța de tungsten pur, introdusă în inductorul aparatului, nu se încălzește. Înlăturarea acestei dificultăți se poate face pe trei căi :

1. Presarea plăcuței din două straturi. Un strat de 0,5—1 mm din amestec de pulbere de W cu 10% cupru și apoi un strat de tungsten pur, în grosime de 3—3,5 mm.

2. Așezarea plăcuței de tungsten pe un disc de cupru de 0,2 mm grosime, care se încălzește întîi prin inducție și de la care plăcuța ajunge apoi la incandescență totală.

3. Printr-o presinterizare, 1000 — 1200°C în hidrogen.

În primele două cazuri, cuprul se volatilizează complet în timpul sinterizării.

Sinterizarea tungstenului s-a efectuat în atmosferă de hidrogen. Se va încerca însă sinterizarea și în gaz metan.

Plăcuțele au fost presate cu 5 t/cm^2. După sinterizare ele sînt dure, compacte și cu aspect omogen.

Observații de ordin practic. Din rezultatele experiențelor, s-a observat că viteza de încălzire, extrem de mare, n-a avut nici o influență dăunătoare asupra pieselor sinterizate. Nu s-a putut observa nici fisurarea pieselor și nici diferențe structurale între diferitele zone ale secțiunii.

Considerăm ca observație importantă faptul că încălzirea pieselor prin inducție de înaltă frecvență are o influență sensibilă asupra timpului necesar sinterizării. La operațiile obișnuite, acesta este de 30—60 de minute, dar se reduce, prin această metodă, la cîteva secunde.

Explicația accelerării procesului de sinterizare prin metoda experimentată poate fi găsită în faptul că, pe lîngă factorii care intervin în procesul obișnuit de sinterizare, ar mai interveni aici încă doi alții. Unul dintre

aceştia ar fi formarea de fază lichidă, în punctele de contact ale granulelor, din cauza densităţii foarte mari de curent, în acele puncte.

Un al doilea factor ar putea fi accelerarea migrării atomilor din zonele de contact şi formarea de reţele cristaline noi, complete, datorită influenţării potenţialului termodinamic al sistemului la contacte. Această variaţie bruscă a potenţialului termodinamic este datorită tot densităţii mari de curent, în punctele respective.

Cercetările în acest domeniu urmează să fie extinse, pe teren atît teoretic cît şi industrial.

CONCLUZII

1. Sinterizarea cu încălzire prin inducţie cu curenţi de înaltă frecvenţă prezintă avantaje faţă de metodele obişnuite, prin faptul că provoacă încălziri mai rapide şi la temperaturi mai înalte.

Spre deosebire de metodele cunoscute, care se bazează pe încălzirea pieselor din materiale refractare indirect, prin intermediul unor cilindrii de grafit, metoda prezentată are avantajul că sinterizarea se face prin încălzire directă.

Metoda se pretează în special pentru sinterizarea pieselor de dimensiuni reduse şi de mare serie, mai ales din metale refractare.

Acest mod de sinterizare este mai economic din punct de vedere energetic, căci permite asocierea procesului de sinterizare cu tratamente termice (călire etc.) precum şi posibilităţi de automatizare.

Datorită timpului extrem de scurt de sinterizare procedeul nu pune condiţii prea severe în ceea ce priveşte calitatea mediului gazos în care se realizează sinterizarea.

2. Din ferotungsten cu circa 70% W, s-a reuşit extragerea tungstenului metalic,cu randament foarte bun şi în granulaţie fină (ordin de mărime 10 microni). Acesta se pretează la fasonare, prin presare cu o forţă relativ redusă (circa 5 t/cm^2), obţinîndu-se tablete, care suportă manipularea de sinterizare.

3. Sinterizarea tungstenului poate fi efectuată prin încălzire în curenţi de înaltă frecvenţă cu un dispozitiv relativ simplu, ţinînd seama de condiţiile descrise mai sus (atmosferă de hidrogen, suport refractar special şi asigurarea conductibilităţii piesei în faza iniţială a încălzirii).

4. Dezavantajul procedeului constă în faptul că repartizarea temperaturii, în faza de încălzire, nu este uniformă, ceea ce nu se poate evita decît numai prin alegerea unei frecvenţe suficient de joase şi prin livrarea energiei electrice cu intermitenţă (prin impulsuri).

Laboratorul de tehnologia metalelor, Institutul politehnic, Cluj.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАГРЕВА ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ ДЛЯ СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ В ЧАСТНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Было испытано применение токов высокой частоты при спекании контактных пластинок для электрических цепей, изготовляемых из порошка вольфрама. В работе дается также описание химического ме-

тода производства порошка чистого металлического вольфрама соответствующей грануляции, исходя из порошка ферровольфрама.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для спекания при высокочастотном нагреве.
Рис. 2. — Восстановленное железо, спеченное при 1 150° (0—60 μ 5 т/см²). × 212.
Рис. 3. — Восстановленное железо, спеченное при 1 150° (0—200 μ 3 т/см²). × 212.

SUR L'UTILISATION DU CHAUFFAGE PAR COURANTS À HAUTE FRÉQUENCE POUR LE FRITTAGE DES POUDRES MÉTALLIQUES ET, NOTAMMENT, DES POUDRES RÉFRACTAIRES

(RÉSUMÉ)

Les auteurs ont essayé l'utilisation des courants à haute fréquence pour le frittage des plaquettes de contact pour circuits électriques à partir des poudres de tungstène. Le travail comprend également une description de la méthode chimique, utilisée pour obtenir une poudre de tungstène métallique pur, aux granulations correspondantes, à partir de la poudre de ferrotungstène.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dispositif de frittage par chauffage à haute fréquence.
Fig. 2. — Fer réduit, fritté à 1150°C (0 à 60 μ, 5 t/cm²). 212 ×.
Fig. 3. — Fer réduit, fritté à 1150°C (0 à 200 μ, 3 t/cm²). 212 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. Bałşin T.M.N., *Poroşkovaia Metallurghia.* Moscova, 1948, p. 119.
2. Goetzel G., *A Treatise on Powder Metallurgy.* NewYork, 1949—1952, vol. I, II şi III.
3. Kieffer R. u. Hotop W., *Sintereisen und Sinterstahl.* Viena, 1948.
4. Skaupy, *Metallkeramik.* Wenheim, 1950, p. 157.
5. Wulff John, *Powder Metallurgy.* Cleveland, 1942, p. 292, 340 şi 408.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

METALURGIA PULBERILOR

CERCETĂRI EXPERIMENTALE ASUPRA PROPRIETĂŢILOR SPECIFICE ALE MATERIALELOR DURE MINERALO-CERAMICE ROMÎNEŞTI PENTRU PRELUCRAREA METALELOR PRIN AŞCHIERE

DE

ELENA LĂBUŞCĂ şi NICOLAE LĂBUŞCĂ

1. *Consideraţii generale.* Tehnologia prelucrării metalelor prin aşchiere a evoluat continuu în ultimele decenii în funcţie de îmbunătăţirea caracteristicilor materialelor dure folosite la confecţionarea uneltelor de tăiat, regimurile de aşchiere realizate fiind condiţionate în primul rînd de calitatea acestor materiale.

În ultimii cincizeci de ani, în evoluţia calităţii materialelor dure pentru scule s-au marcat două etape importante : prima, determinată prin apariţia oţelurilor rapide (1900—1910) şi a doua, de apariţia materialelor dure metalo-ceramice de tip widia pe bază de carburi (1926). Descoperirea acestor materiale a avut ca efect modificarea radicală a tehnologiei de prelucrare prin aşchiere a metalelor şi perfecţionarea maşinilor-unelte respective, vitezele de aşchiere realizate cu materialele tip widia fiind în medie de 20—40 de ori mai mari decît cele posibile prin folosirea oţelului carbon de scule. Pentru fixarea ideilor tabloul nr. 1 indică orientativ gradul de evoluţie a regimurilor de aşchiere, de la oţelul carbon de scule, pînă la materialele tip widia de astăzi [1] şi [2].

Proprietăţile aşchietoare specifice unui material de scule sînt determinate în primul rînd de *duritatea şi rezistenţele mecanice.* S-a constatat că factorul hotărîtor în privinţa regimurilor de aşchiere realizabile îl constituie *capacitatea materialelor dure de a-şi păstra proprietăţile aşchietoare la temperaturi cît mai înalte,* deoarece la viteze de tăiere mari, temperatura vîrfului sculei devine din în ce în ce mai mare din cauza frecării şi poate determina degradarea materialului dur, dacă acesta nu este suficient de rezistent la cald. În prezent această proprietate — conservarea capacităţii de

tăiere la cald — este considerată drept unul din principalele criterii urmărite în realizarea materialelor de scule moderne. Din acest punct de vedere, pînă în ultimul timp, materialele tip widia au prezentat valorile cele mai bune, dat fiind că-și păstrează duritatea și rezistențele pînă la 800—850°C (tabloul nr. 1).

Tabloul nr. 1

Evoluția regimurilor de așchiere în funcție de evoluția calității materialelor pentru scule

Materialul de scule	Anul apariției	Temperatura pînă la care își păstrează proprietățile aschietoare °C	Viteze de prelucrare ale oțelurilor de duritate medie m/min	Viteze de prelucrare ale fontelor m/min
Oțel carbon	Sec. XIX	200—250	6— 10	3— 5
Oțeluri aliate rapide	1900—1910	600—650	30— 40	15— 20
Materiale dure tip widia, din carburi metalice: WC + Co	1922—1926	800—850	100—250	60—100
Materiale dure tip widia, din carburi metalice: WC, TiC, TaC etc. + Co	1935—1955	800—850	150—400	100—150

2. *Stabilirea principială a liniei de cercetare.* La noi în țară dezvoltarea tehnologiei de prelucrare prin așchiere — necesară pentru a fi în concordanță cu progresul realizat în toate celelalte ramuri industriale — este în prezent condiționată de posibilitățile de a procura materiale dure din străinătate. Această dependență a metalurgiei noastre prelucrătoare de importul de materiale dure determină — atît din punct de vedere tehnic, cît și economic — o limitare a posibilităților noastre de lucru.

În această situație am considerat util să căutăm să elaborăm un material dur, utilizabil pentru așchierea metalelor, folosind posibilitățile de lucru de la noi din țară, atît în ceea ce privește materiile prime cît și tehnologia de elaborare. Din acest punct de vedere o fabricație de materiale dure, tip widia, este dificilă la noi în prezent și nici nu este indicată, întrucît pe de o parte nu dispunem de materiile prime necesare, iar pe de alta, nu avem încă o bază materială pentru realizarea tehnologiei metalurgiei pulberilor. Din această cauză am căutat să găsim o altă cale, mai proprie resurselor noastre indigene.

Astfel în 1952 am început cercetări experimentale pentru elaborarea de materiale dure nemetalice pentru așchierea metalelor.

În baza datelor generale cunoscute, materialele nemetalice pe care le putem lua în considerație în scopul urmărit, sînt diamantul, corindonul și carborundul — materiale cu proprietăți abrazive accentuate, caracterizate prin valori mari ale durității și rezistenței la uzură și prin refractaritate mare. Din cauza inconvenientelor specifice—diamantul este un material scump și rar, iar carborundul nu are stabilitate la temperaturi înalte (se alterează în atmosferă oxidantă la temperaturi sub 1 500°C)— materialul cel mai indicat pe care l-am ales ca bază de plecare în cercetările noastre a fost corindonul — Al_2O_3 — care, pe lîngă rezistențe mari, are și stabilitate termică și chimică mare.

În literatura de specialitate materialele tip widia din carburi metalice sînt plasate în scara Mohs între corindon, duritate 9 și diamant, duritate 10,

unii autori conferindu-le o duritate Mohs de 9,6—9,8. Această valoare însă se pare că este destul de relativă și nu corespunde absolut realității. De fapt se știe că în scara Mohs, diferența de duritate absolută între corindon — 9 — și diamant — 10 — este tot atît de mare ca și diferența între talc — 1 — și corindon — 9 — și este cunoscut că gradele de duritate intermediare între 9 și 10 nu pot fi apreciate cu exactitate.

În scara de duritate comparativă stabilită de T o u l a și R o s i w a l (citat după [3]), în care corindonul are valoarea 1 000 și diamantul 140 000, materialele widia sînt considerate la o valoare de 20 000—30 000, așa încît în această scară widia este mai apropiată de corindon decît de diamant și judecînd după puterea abrasivă, această apreciere corespunde mai bine realității.

În baza altor date [4] reiese că Al_2O_3 are chiar o slabă acțiune abrasivă asupra materialelor sinterizate din carburi (v. tabloul nr. 2), iar din scara de duritate Knoop rezultă că Al_2O_3 este chiar ceva mai rezistent decît carbura de wolfram (v. tabloul nr. 3).

Ținînd seama că toate aceste scări de duritate nu dau de fapt decît indicații comparative asupra modului de comportare a materialelor dure unele în raport cu altele, sau asupra comportării lor față de unele acțiuni de afară, aceste diferențe de apreciere a durității materialelor celor mai dure, în diferitele scări de duritate ne-au făcut să tragem concluzia că oxidul de aluminiu are o comportare foarte apropiată de cea a carburilor dure sinterizate. În această ordine de idei am presupus deci că plecînd de la Al_2O_3 vom reuși să realizăm materiale dure cu caracteristici similare cu ale materialelor widia — sau chiar superioare — dacă ne vom situa în anumite condiții de lucru prin care să valorificăm proprietățile specifice ale Al_2O_3.

Tabloul nr. 2

Acțiunea abrazivă relativă a diamantului și a altor substanțe dure asupra carburilor sinterizate [4]

Pulbere de diamant față de carbură de W sinterizată	1 000
Carbură de bor față de carbură de W sinterizată	600
Bor față de carbură de W sinterizată	480
Carbură de siliciu față de carbură de W sinterizată	220
Oxid de aluminiu față de carbură de W sinterizată	40

Tabloul nr. 3

Duritatea Knoop a materialelor mai dure decît duritatea 8 din scara Mohs [4]

Material	Duritate Knoop. kg/mm²
Diamant	6 000—6 500
Safir	1 600—2 200
Carbură de bor	2 250—2 260
carbură de siliciu	2 130—2 140
Oxid de aluminiu	1 635—1 680
Carbură de wolfram + cobalt (carbură cimentată)	1 050—1 500
Topaz	1 250

3. *Prepararea materialului ceramic dur.* În lucrările noastre de elaborare a unui material dur pe bază de corindon — Al_2O_3 — am urmărit în primul rînd ca materialul respectiv să fie complet omogen și să aibă o structură cît mai compactă. Ca tehnologie, pentru a obține un produs compact numai din Al_2O_3 este necesar să se atingă temperatura de topire

(2 000°C). Luînd în considerație posibilitățile noastre de lucru, în eventualitatea unei elaborări în serie, am căutat să ne situăm în condiții realizabile și deci să lucrăm la temperaturi mai scăzute.

Pentru a obține materiale complet sinterizate — cu un grad mare de compactitate — prin sinterizare la temperaturi sub 2 000°C, a fost necesar să folosim diverse adaose din alți oxizi metalici, care să acționeze ca fondanți.

Variind anumiți parametri tehnologici — natura și proporția fondantului, gradul de omogenizare, gradul de presare, precum și regimul de ardere — am reușit să obținem *mase ceramice complet sinterizate, omogene, cu un conținut de peste 90%* Al_2O_3 *și cu o temperatură de sinterizare în jurul a 1 600°C*, masa căror proprietăți sînt compatibile cu utilizarea lor la așchierea metalelor. Metoda de lucru utilizată la elaborarea maselor mineralo-ceramice de acest tip este specifică tehnologiei de elaborare a maselor de ceramică fină în general, cu deosebirea că arderea are loc la temperaturi mult mai înalte (1 600°C). La data cînd s-au început lucrările (1952) la noi în țară informarea tehnico-științifică asupra materialelor ceramice dure lipsea cu desăvîrșire și se cunoșteau numai unele relatări din *presa* străină, care informau că în U.R.S.S. se lucrează în domeniul elaborării materialelor nemetalice pentru așchiere. Ulterior (1954) au început să vină lucrări de specialitate în această direcție [2], [5], [6], [7] și [8], însă nici acelea nu cuprindeau date asupra rețetelor materialelor și asupra tehnologiei ci numai informații asupra proprietăților specifice și rezultatelor obținute la așchiere.

4. *Proprietăți fizico-mecanice.* Proprietățile specifice unui material destinat confecționării sculelor așchietoare sînt în primul rînd *duritatea, rezistențele mecanice și capacitatea de a-și păstra proprietățile așchietoare la temperaturi cît mai înalte.*

În faza inițială a lucrărilor am comparat rezultatele obținute de noi cu caracteristicile materialelor din carburi metalice, iar ulterior (1954), cînd am început să avem date asupra materialelor ceramice sovietice, am luat ca date comparative caracteristicile acestor materiale.

Conform condițiilor tehnice stabilite de sovietici [5], un material mineralo-ceramic pentru așchiere trebuie să prezinte următoarele caracteristici :

— rezistența la încovoiere $\sigma_r \geqslant 20$ kg/mm²

— duritatea Rockwell $H_{RA} \geqslant 80$.

Astăzi însă, putem considera valorile de mai sus numai ca niște condiții minimale deoarece ele au fost depășite cu mult de calitățile materialelor dure mineralo-ceramice preparate în prezent. Astfel *rezistența la încovoiere* — care este considerată ca unul din criteriile importante de apreciere a calității materialelor ceramice — a progresat în timp la materialele sovietice și la materialele noastre, notate ENC, după cum indicăm în tabloul nr. 4

În tabloul nr. 5 dăm valorile caracteristicilor specifice obținute pentru materialele mineralo-ceramice romînești ENC, în comparație cu materialele dure tip widia și cu materialele dure mineralo-ceramice sovietice. Datele pentru materialele dure străine sînt luate din literatură [1], [2]

și [5] și corespund celor mai bune materiale ceramice sovietice (ȚM 332) și tipurilor de widia mai reprezentative, utilizate în prezent.

Tabloul nr. 4

Rezistența la încovoiere a plăcuțelor mineralo-ceramice

	Plăcuțe sovietice		Plăcuțe ENC	
anul	σ_{ri} kg/mm²	Media	σ_{ri} kg/mm²	Media
1951	10—30	12,5	—	—
1952	18—30	—	încercări	—
1953	28—35	—	12—30	15
1954	30—40	—	25—38	30
1955	—	—	28—41	33
1956	—	—	30—41	—

Repartiția valorilor rezistenței la încovoiere într-un lot de plăcuțe

plăcuțe sovietice ȚM 332		plăcuțe ENC	
σ_{ri} kg/mm²	%	σ_{ri} kg/mm²	%
30—33	50	30—32	35
pînă la 35	33,3	32—35	42
„ „ 37	9,7	36—39	15
„ „ 40	6,9	40 și peste	8
peste 40	1,1	—	—

Din analiza acestor date rezultă că materialul ceramic tip ENC elaborat de noi prezintă caracteristici similare cu ale materialului sovietic ȚM 332. În comparație însă cu materialele dure pe bază de carburi, *ambele materiale ceramice sînt caracterizate prin valori mult mai mici a densității și rezistențelor mecanice, în special a rezistenței la încovoiere. Din această cauză materialele dure ceramice sînt mult mai fragile în comparație cu materialele dure tip widia* așa încît pînă în prezent domeniul lor de folosire rațională este limitat la prelucrarea de finisare și semifinisare, fără șocuri, iar sistemul *mașină—unealtă — piesă — sculă* trebuie să fie cît mai rigid, spre a se evita pe cît posibil vibrațiile. Limitarea domeniului de utilizare al materialelor dure ceramice este însă provizorie, deoarece sînt încă posibilități de îmbunătățire a rezistențelor mecanice pînă la valori care să satisfacă și alte regimuri de lucru, după cum și pînă în prezent s-au obținut rezultate pozitive în acest sens.

Duritatea materialelor ceramice este de același ordin de mărime și poate fi chiar mai mare decît a materialelor dure din carburi, în funcție de tehnologie și de compoziția chimică a materialului ceramic. În acest sens, menționăm pentru materialele ENC că creșterea conținutului în Al_2O_3 în masa ceramică determină o creștere sensibilă a durității, după cum reiese din figura 1. Literatura străină [8] menționează că s-au obținut unele materiale dure ceramice care ating o duritate pînă la 98 H_{RA}, valoare care depășește duritatea celor mai dure materiale pe bază de carburi metalice.

Tabloul nr. 5

Valorile caracteristicilor specifice materialelor dure mineralo-ceramice romînești ENC comparate cu materiale dure străine

Denumirea materialului dur	T 15 K6	V K 8	ȚM 332	ENC
Natura materialului	Carburi metalice (WC, TiC) + cobalt (widia)	Carburi metalice (WC, TiC) + cobalt (widia)	Mineralo-ceramic sovietic	Mineralo-ceramic romînesc
Duritatea în scara Mohs	între 9 și 10	—	între 9 și 10	între 9 și 10
Duritate H_{RC}	76—77	72—73	76—81	74—77
Duritatea H_{RA}	90—90,5	88—88,5	90—92,5	89—90,5
Rezistența la încovoiere kg/mm²	110	130	30—40	30—41
Rezistența la compresiune kg/mm²	300	350	150—180	120—170
Rezilienta kgm/cm²	0,3	0,6	0,05	0,045—0,055
Greutatea specifică g/cm³	11,1	14,4	3,83—3,93	3,4—3,7
Coeficient dilatare termică liniară (200—500°C)	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Căldura specifică cal/g °C	0,059	0,040	0,180	0,210
Conductibilitatea termică cal/cm. s. °C	0,065	0,14	0,011	0,010

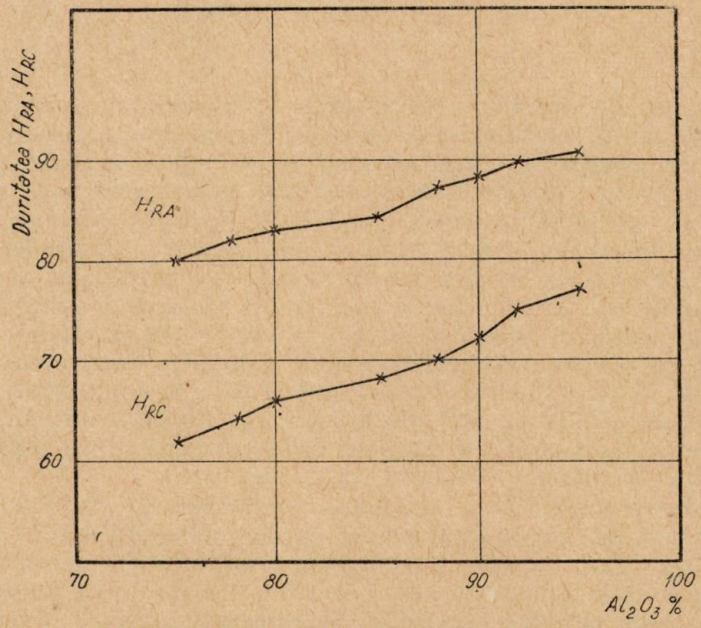


Fig. 1. — Variația durității materialelor ceramice ENC în funcție de conținutul în Al_2O_3.

5. *Conservarea durității și a rezistenței la uzură la cald* este astăzi după cum am menționat, criteriul principal de apreciere al valorii unui

material dur — comparativ cu alte materiale relativ similare în ceea ce privește celelalte caracteristici.

Din acest punct de vedere, materialele mineralo-ceramice sînt net superioare materialelor tip widia, deoarece *își păstrează proprietățile aşchietoare pînă la 1 000—1 200°C, pe cînd cele mai bune materiale moderne din carburi își pierd complet capacitatea de tăiere la 800—850°C.* În figura 2 *a* redăm, după date din literatură [2] variația durității în funcție de temperatură, pentru materialul ȚM 332 și două materiale tip widia. Pentru materialul ENC am efectuat măsurători de duritate la cald, comparativ cu două tipuri de plăcuțe străine pe bază de carburi, plăcuțe S_1 germane și plăcuțe T 15 K 6 sovietice și în figura 2 *b* redăm rezultatele obținute. Curbele pline din figura 2 *b* corespund valorilor determinate experimental (duritate H_{RC}. Pentru comparație cu datele din literatură am trasat și curbele punctate, corespunzătoare convertirii gradelor de duritate H_{RC} în H_{RA}, după relația $H_{RC}=2\,H_{RA}-104$. Menționăm că după încălzirea peste 900°C plăcuțele widia s-au degradat complet, oxidîndu-se superficial și prezentînd fenomene de exfolierea muchiilor, pe cînd materialul ENC nu și-a schimbat de loc starea și după răcire a prezentat aceeași duritate ca înainte de încălzire.

În tabloul nr. 5 am dat caracteristicile unui material dur tip ENC din seria celor elaborate. Trebuie să menționăm că proprietățile acestor materiale sînt condiționate de o serie de parametri tehnologici (presiune, temperatură, regim de ardere etc.) într-o măsură foarte mare, așa încît practic, pentru aceeași compoziție chimică a masei ceramice se pot obține variații mari în calitate, în funcție de anumite detalii tehnologice, această comportare fiind de fapt specifică în general materialelor sinterizate. Studiul sistematic al influenței parametrilor tehnologici asupra structurii și implicit aupra proprietăților materialelor tip ENC este în curs și ulterior vom publica o serie de rezultate în această direcție.

6. *Proprietăți de aşchiere.* După stabilirea proprietăților specifice materialului ceramic dur ENC, s-au confecționat din acest material plăcuțe pentru strunjirea metalelor, tipul de plăcuță studiat în prima etapă fiind tipul notat ENC1 (fig. 3), apt pentru strunjire longitudinală, cu un unghi de atac principal de 45° și un unghi de atac secundar de 10°. Fixarea plăcuțelor pe suport s-a făcut mecanic, tipul de suport folosit fiind cel indicat în figura 4.

Experimentările pentru stabilirea orientativă a regimurilor de aşchiere realizabile cu materialul ENC s-au făcut în prima etapă folosind plăcuța și suportul ENC_1. Experimentările s-au efectuat pe oțelul romînesc OL 60 (σ_r = 60 — 70 kg/mm^2).

Lucrările efectuate au constat în strunjire longitudinală de finisare și semifinisare.

De asemenea s-au efectuat și lucrări de degrosisare a materialului, cu viteze de 70—80 m/min, avans 0,4—0,5 mm și adîncime de 4—7 mm pe rază, în scopul pregătirii barelor pentru încercări.

Dintre constatările făcute în timpul experimentărilor menționăm următoarele efecte particulare ale aşchierii cu plăcuțe mineralo-ceramice :

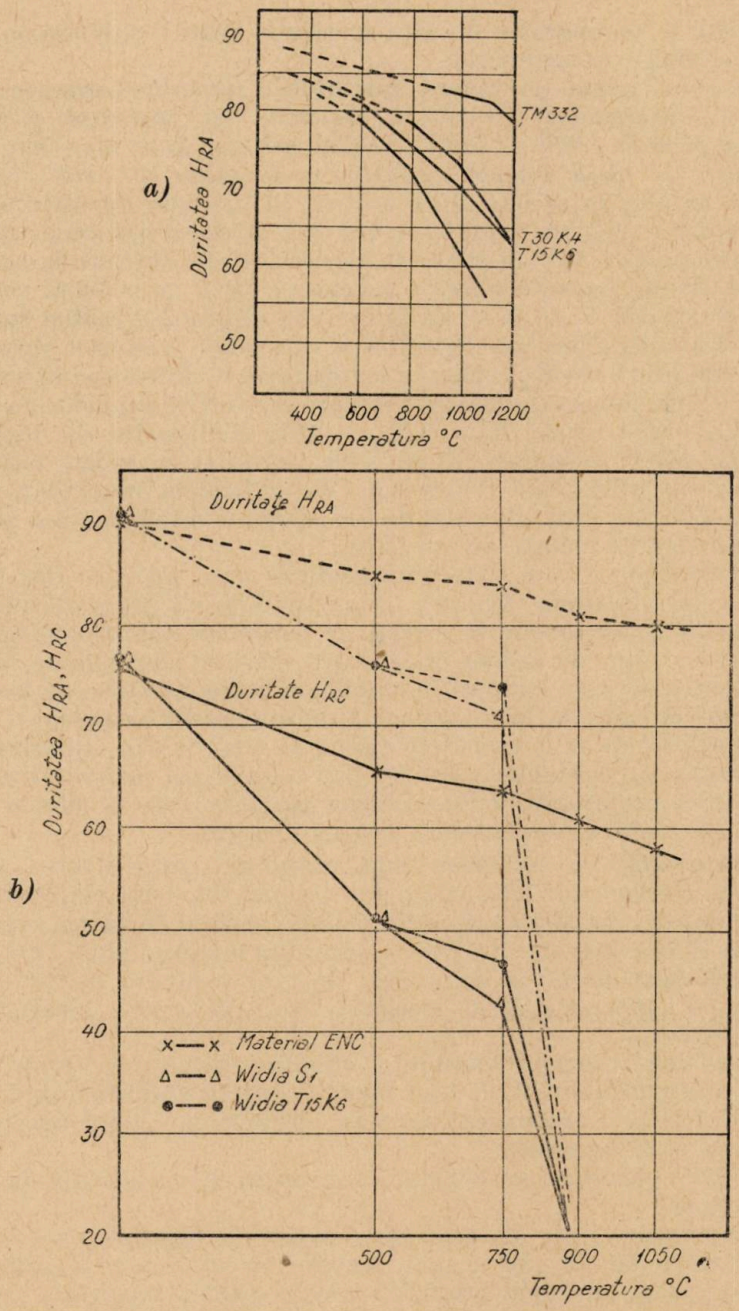


Fig. 2. — Variația durității materialelor dure în funcție de temperatură.

a) după indicații din literatură [2]; *b*) date experimentale.

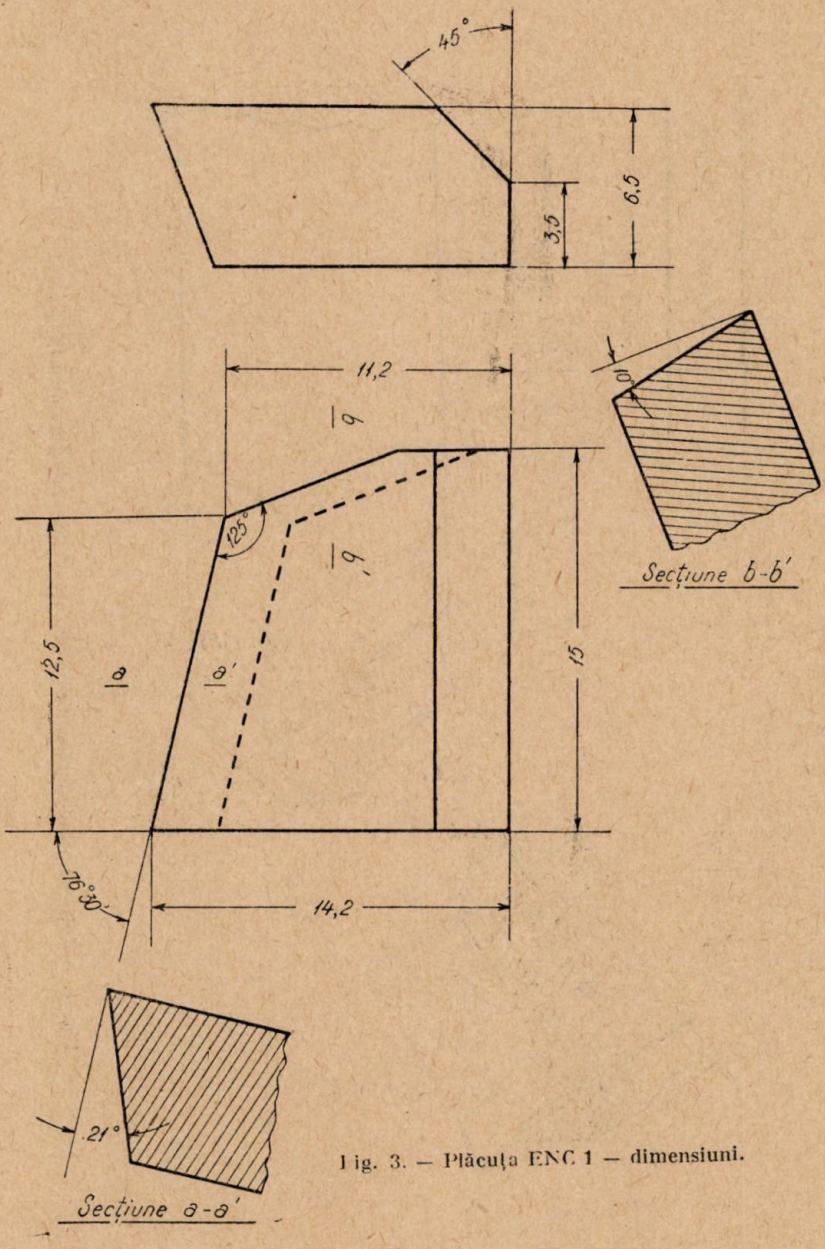
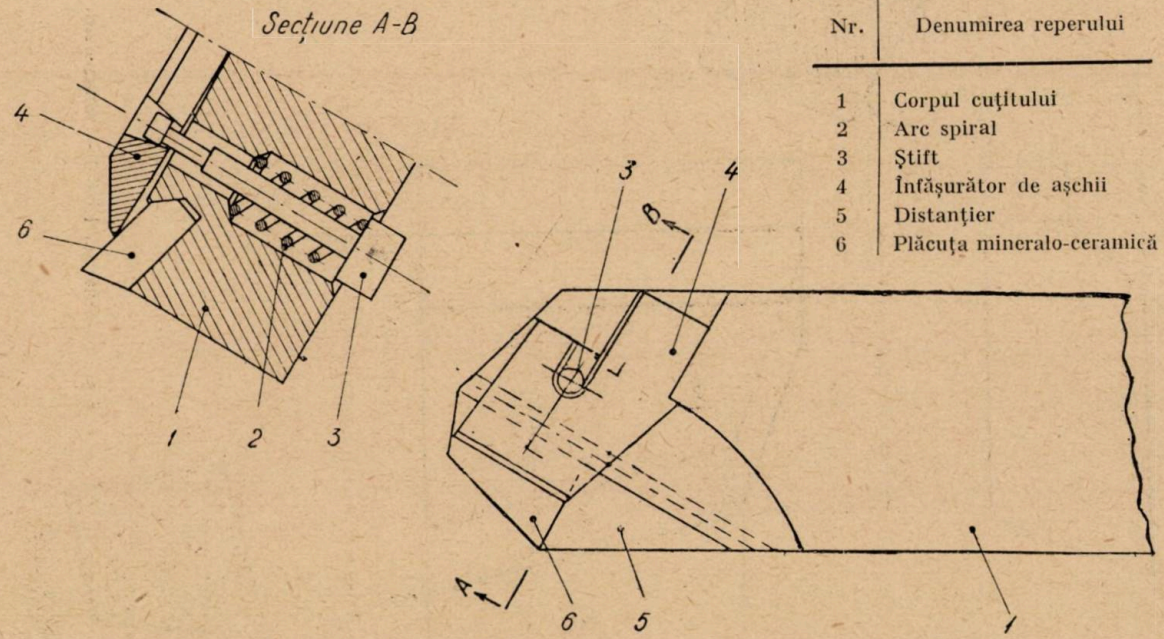


Fig. 3. — Plăcuța ENC 1 — dimensiuni.



Nr.	Denumirea reperului
1	Corpul cuțitului
2	Arc spiral
3	Știft
4	Înfășurător de așchii
5	Distanțier
6	Plăcuța mineralo-ceramică

Fig. 4. — Cuțit cu prindere mecanică a plăcuțelor mineralo-ceramice ENC 1.

— Pentru același regim de lucru și același material, *temperatura plăcuței mineralo-ceramice este mai scăzută decît în cazul plăcuțelor widia*, cea mai mare parte din căldura degajată la așchiere trecînd în așchiile formate; aceasta se datorește coeficientului de frecare mai mic și conductibilității termice mai reduse a materialului ceramic față de metale.

— *În timpul așchierii nu au loc depuneri de material pe muchia tăietoare a plăcuței.* Fenomenul de aderență, constatat la plăcuțele widia, nu se repetă în cazul plăcuțelor mineralo-ceramice.

— *Calitatea suprafeței prelucrate este superioară* celei obținute în cazul prelucrării cu materiale widia. Suprafața prelucrată în regim de finisare prezintă un luciu deosebit, calitatea ei fiind foarte apropiată de cea obținută de obicei prin rectificare.

În continuare prezentăm pentru orientare cîteva din rezultatele obținute pînă în prezent la strunjirea cu plăcuțele ENC1.

Pentru oțelul OL 60 s-a determinat durabilitatea în cazul vitezelor medii de 150 m/mim și 220 m/mim, pentru adîncimea de așchiere $t = 1$ mm și avansul $s = 0{,}2$ mm/rotație, lucrîndu-se fără răcire.

Adoptarea acestor viteze de lucru s-a făcut ținînd seama de gama de turații a strungului 1A 62 și de faptul că în practică majoritatea pieselor prelucrate au diametre mici, deci permit obținerea de viteze sub aceste limite; de asemenea s-a avut în vedere că, în condițiile actuale de lucru cu plăcuțe widia, vitezele curente de lucru sînt sub aceste limite.

În graficele din figurile 5 și 6 sînt indicate rezultatele obținute. Se constată că uzura pe fața de așezare, care condiționează durabilitatea plăcuțelor, variază aproape liniar fără a prezenta creșteri bruște.

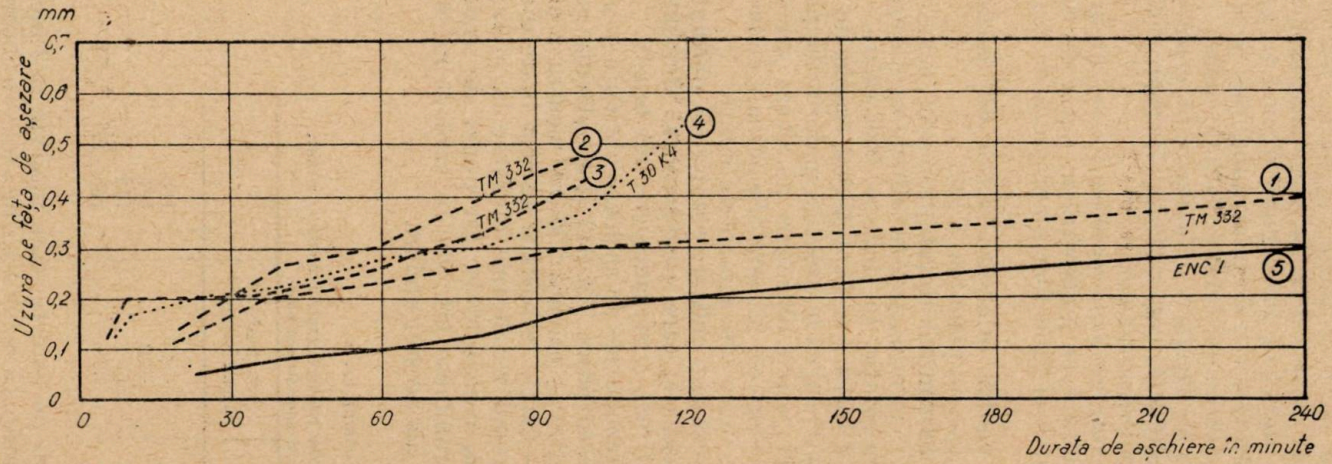
Comparativ sînt trecute și rezultatele de așchiere obținute la așchierea cu plăcuțe mineralo-ceramice sovietice ȚM 332 și cu plăcuțe metalo-ceramice T30K4. Întrucît nu am avut plăcuțe ȚM 332 pentru a efectua încercările prin mijloace proprii—datele respective au fost luate din literatura de specialitate [9] și cuprind rezultatele obținute la prelucrarea oțelurilor de fabricație sovietică, comparabile din punct de vedere al rezistenței la rupere cu oțelul romînesc OL 60. În tabloul nr. 6 dăm comparativ rezistențele la rupere ale acestor oțeluri.

Tabloul nr. 6

Rezistența și duritatea oțelurilor folosite la experimentările de așchiere cu plăcuțe mineralo-ceramice

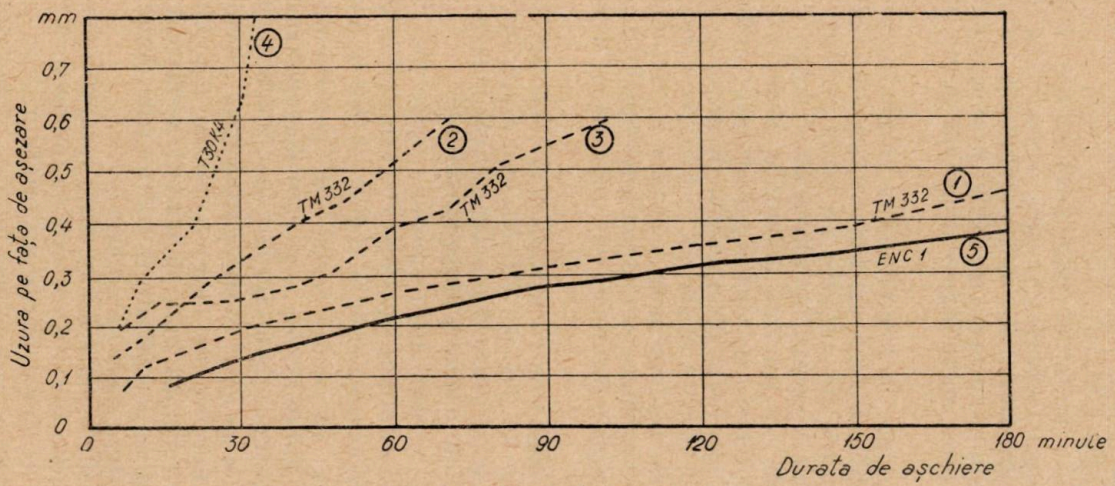
Marca oțelului	Rezistența la rupere kg/mm²	H_B
Sovietic 40	59,5	168
„ 40 H	74,4	196
„ 38 HGN	62	179
Romînesc OL 60	60—70	165—181

Ținînd seama de coeficienții de corecție care intervin în funcție de regimul de așchiere aplicat, constatăm că rezultatele de așchiere obținute cu plăcuțele mineralo-ceramice ENC sînt comparabile cu rezultatele indicate



Curba nr.	Marca plăcuței	Material prelucrat			Regim de lucru		
		Marca oțelului	σ_r kg/mm²	H_B	V m/min	t mm	S mm/rot.
1	ȚM 332	40	59,5	168	100	0,5	0,3
2	ȚM 332	40 H	74,4	196	100	0,5	0,3
3	ȚM 332	38 HGN	62	179	100	0,5	0,3
4	T30 K4	38 HGN	62	179	100	0,5	0,3
5	ENC 1	OL 60	60...70	185	150	1,0	0,2

Fig. 5. — Durabilitatea plăcuțelor mineralo-ceramice ENC 1 comparativ cu plăcuțele mineralo-ceramice ȚM 332 și metalo-ceramice T30K4 pentru $V = 100...150$ m/mm.



	Marca plăcuţei	Material prelucrat			Regim de lucru		
		Marca oţelului	σ_r kg/mm²	H_B	V m/min	t mm	S mm/rot
1	ŢM 332	40	59,5	168	200	0,5	0,3
2	ŢM 332	40 H	74,4	196	200	0,5	0,3
3	ŢM 332	38 HGN	62	179	200	0,5	0,3
4	T30K4	38 HGN	62	179	300	0,5	0,3
5	ENC 1	OL 60	60...70	185	220	1,0	0,2

Fig. 6. — Durabilitatea plăcuţelor mineralo-ceramice ENC1 comparativ cu plăcuţele mineralo-ceramice ŢM332 şi metalo-ceramice T30K4 pentru vitezele $V = 200...220$ m/mm

în literatură pentru plăcuțele ȚM 332 (mineralo-ceramice) și T30K4 (metalo-ceramice).

7. *Concluzii.* Rezultatele experimentale prezentate în lucrarea de față ne permit să tragem anumite concluzii asupra materialelor dure mineralo-ceramice dure pe bază de Al_2O_3, tip ENC.

În primul rînd realizarea acestor materiale reprezintă soluționarea — deocamdată parțială — a problemei elaborării în țară a materialelor dure pentru strunjirea metalelor. Caracteristicile materialului ENC sînt corespunzătoare pentru utilizarea lui la prelucrarea metalelor prin așchiere, fiind similare cu ale materialelor dure mineralo-ceramice elaborate în străinătate.

Rezultatele de așchiere prezentate sînt orientative și continuăm studiul în această direcție pentru stabilirea altor regimuri de așchiere. Este evident că o dată stabilită posibilitatea de așchiere cu acest material, extinderea experimentărilor de așchiere pentru stabilirea altor tipuri de plăcuțe și a altor regimuri de lucru, nu prezintă dificultăți principiale. Luînd în considerație caracteristicile fizico-mecanice a materialelor mineralo-ceramice, în special faptul că-și păstrează proprietățile de așchietoare la temperaturi înalte (1 000—1 200°C) rezultă că ele pot fi folosite la regimuri de lucru avansate, cu viteze de așchiere mari. Aceasta se pune în evidență și prin faptul că la regimuri de așchiere ientice sau corespunzătoare, rezistența la uzură a plăcuțelor mineralo-ceramice este mai mare decît a plăcuțelor widia (fig. 5 și 6).

În încercările noastre am efectuat pentru orientare și încercări de strunjire pe diferite alte oțeluri (OLC 45, OL 50, OL 70, oțel rapid etc.), constatîndu-se efectiv că materialul ENC poate fi practic utilizat la strunjirea diferitor materiale cu regimuri de așchiere corespunzătoare.

I. I. Kitaigorodki [6] citează de asemenea regimurile de lucru realizate cu plăcuțele mineralo-ceramice sovietice, cu care s-au atins viteze mai mari de 1 000 m/min la prelucrarea oțelului și de 2—3 000 m/min la prelucrarea fontei. Menționăm că este vorba de performanțe atinse — la care nu se mai discută durabilitatea — și care demonstrează capacitatea materialelor mineralo-ceramice de a tăia la viteze foarte mari.

În literatura tehnică străină nu se dau decît puține date privind durabilitatea plăcuțelor mineralo-ceramice cu care să putem compara rezultatele încercărilor noastre. Se constată însă că studiul așchierii cu acest tip de plăcuțe este o problemă de actualitate în toate țările, punîndu-se accentul pe realizarea unor viteze mari de așchiere.

În prezent se consideră că apariția materialelor dure ceramice marchează în domeniul prelucrării metalelor o etapă tot atît de importantă ca și cea determinată anterior (1926) de descoperirea materialelor dure tip widia și că plăcuțele mineralo-ceramice vor aduce reforme importante asupra legilor de așchiere a metalelor.

Pentru țara noastră realizarea materialelor dure ceramice tip ENC reprezintă în primul rînd posibilitatea de a reduce importul de materiale dure tip widia și în al doilea rînd posibilitatea extinderii tehnicii moderne de lucru în domeniul așchierii metalelor.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУМЫНСКИХ ТВЕРДЫХ МИНЕРАЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ РЕЗАНИЕМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Основываясь на соображении, что удельная твердость и механическая прочность, свойственные корунду (Al_2O_3), приблизительно те же, что и у полученных спеканием твердых изделий типа Видия на основе WC-CO, авторы изготовили ряд минералокерамических изделий богатых Al_2O_3 (свыше 90%), пользуясь местным сырьем и местными возможностями изготовления. Эти минералокерамические изделия с обозначением ENC имеют свойства, подходящие для металлорежущей обработки. Из сравнения данных специфических физико-механических характеристик этих изделий с таковыми же твердых иностранных изделий (табл. VI) следует, что изделия ENC имеют свойства, схожие с советскими минерало-керамическими изделиями ЦМ 332. Важной характеристикой является способность этих изделий сохранять режущие свойства при высоких температурах (1 000°—1 200°), по сравнению с изделиями типа Видия, которые сохраняют режущие свойства лишь до температуры 850° (рис. 2). Далее излагаются результаты металлорежущей обработки, полученные с пластинками ENC при обработке стали OL60 со скоростью резания 150 и 220 м/мин (рис. 5 и 6), из которых явствует, что пластинки типа ENC имеют достаточную прочность с экономической точки зрения в этой области скоростей.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Твердость керамических изделий ENC в зависимости от содержания Al_2O_3.

Рис. 2. — Твердость твердых изделий в зависимости от температуры. *a* — по литературным данным [2]; *b* — экспериментальные данные.

Рис. 3. — Размеры пластинки ENC 1.

Рис. 4. — Резец с механическим зажимом минералокерамических пластинок ENC 1.

Рис. 5. — Прочность минералокерамических пластинок ENC 1 по сравнению с минералокерамическими пластинками из ЦМ 332 и металлокерамическими ТЗОК4 при V = 100—150 м/мин.

Рис 6. — Прочность минералокерамических пластинок ENC 1 по сравнению с минераллокерамическими пластинками ЦМ 332 и металлокерамическими ТЗОК4 при скоростях V=200—220 м/мин.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES PROPRIÉTÉS SPÉCIFIQUES DES MATÉRIAUX DURS MINÉRALO-CÉRAMIQUES ROUMAINS DESTINÉS À L'USINAGE DES MÉTAUX

(RÉSUMÉ)

Prenant pour point de départ le fait que la dureté et les résistances mécaniques spécifiques du corindon — Al_2O_3 — se rapprochent de celles des matériaux durs frittés du type Widia, basées sur un melange de

type : WC + Co, les auteurs ont elaboré une série de matériaux minéralo-céramiques riches en Al_2O_3 (dépassant 90%), en faisant usage des matières premières et des possibilités indigènes de travail. Ces matériaux, qu'on a dénommés ENC, ont des propriétés qui les rendent utilisables à l'usinage des métaux (par détachement en copeaux). La comparaison des valeurs caractéristiques physico-mécaniques spécifiques de ces matériaux, avec celles des matériaux durs étrangers (tableau 5) montre que le matériel ENC a des propriétés similaires à celles du matériel minéralo-céramique soviétique ȚM 332. Une caractéristique importante de ces matériaux est la capacité de conserver leurs propriétés de coupe à des températures élevées (1 000 à 1 200°C), alors que les matériaux du type Widia ne gardent leurs propriétés que jusqu'à 850°C au maximum (fig. 2). On expose également les résultats de coupe obtenus avec les plaquettes ENC à la coupe de l'acier OL60, à des vitesses de coupe de 150 et 220 m/min. (fig. 5 et 6) ; il en résulte que les plaquettes du type ENC ont une durabilité économique de travail, dans ce domaine de vitesses.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la dureté des matériaux céramiques ENC, en fonction de leur teneur en Al_2O_3.

Fig. 2. — Variation de la dureté des matériaux durs, en fonction de la température. *a*) suivant les indications de la littérature] 2] *b*) données expérimentales.

Fig. 3. — Plaquette ENC1 — dimensions.

Fig. 4. — Couteau à fixation mécanique des plaquettes minéralo-céramiques ENC 1.

Fig. 5. — Durabilité des plaquettes minéralo-céramiques ENC 1 en comparaison avec les plaquettes minéralo-céramiques, ȚM 332 et métallo-céramiques T30K4, pour V = 100 à 150 m/mm.

Fig. 6. — Durabilité des plaquettes minéralo-céramiques ENC 1 en comparaison avec es plaquettes minéralo-ceramiques ȚM 332 et métallo-céramiques T30K4, pour les vitesses V=200 220 m/mm.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ammann u. J. Hinnüber, *Die Entwicklung der Hartmetallegierungen in Deutschland.* Stahl u. Eisen, octombrie 1957, p. 1081—1102.
2. P. A. Zameatin, *Plăcuțele mineralo-ceramice și folosirea lor.* Moscova, 1955.
3. K. Becker, *Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung.* Berlin, 1937.
4. L. J. Hull a. D. L. Schwartz, *Cemented or Sintered Carbides.* Metals Handbook Cleveland-Ohio, 1948.
5. A. I. Isaev, N. N. Zorev și L. K. Kucima, *Așchierea metalelor cu scule armate cu plăci mineralo-ceramice.* Ed. tehnică, București, 1954.
6. I. I. Kitaigorodskii i N. M. Pavluškin, *Microlitul, piatră artificială suprarezistentă.* Steklo i Keramica, 1953, nr. 11.
7. W. Richter u. G. Kammerich, *Einige Untersuchungen an keramischen und mischkeramischen Werkstoffen für Schneideplätchen.* Silikat-Tehnik, 1955, nr. 12.
8. M. E. Blanpain, *Le tournage avec plaquettes en céramique.* La Machine moderne, iulie, 1956 ; la Machineoutil française, august-septembrie 1956.
9. V. B. Serebrobvskii, *Așchierea cu cuțite prevăzute cu plăcuțe mineralo-ceramice.* IDT, nr. 70/1751, 1955.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

CONTRIBUŢII LA VALORIFICAREA PIRITELOR AURIFERE SĂRACE DIN R.P.R.

DE

GH. VANCI şi GABRIELA MALTEZEANU

Industria auriferă ocupă un loc important în economia noastră naţională situîndu-se din punctul de vedere al valorii producţiei pe acelaşi plan cu cea de zinc şi cupru. Din producţia actuală de aur a ţării — care a atins nivelul maxim din 1937, cînd Romînia era, după U.R.S.S., cea mai mare producătoare de aur din Europa — circa 85% provine din amalgamarea şi cianurarea directă a minereurilor cu aur liber, restul de 15% provenind din prelucrarea pirometalurgică a concentratelor plumboase, cuproase şi piritoase obţinute prin flotarea minereurilor complexe din regiunea Baia Mare şi a unor minereuri aurifere din regiunea munţilor Apuseni.

O cantitate importantă de aur rămîne însă nevalorificată, găsindu-se inclusă în unele concentrate piritoase sărace (conţinînd între 3 şi 10 g Au/t) care reprezintă o producţie anuală de circa 30 000 t, susceptibilă a creşte simţitor în cursul acestui cincinal în urma punerii în funcţie a unor noi instalaţii de flotaţie.

În condiţiile actuale de funcţionare ale uzinelor noastre metalurgice de metale neferoase, aceste concentrate nu pot fi raţional valorificate nici pentru aur şi nici pentru celelalte metale, (Cu, Zn), conţinute în cantităţi reduse, cheltuielile de prelucrare pirometalurgică depăşind de mai multe ori valoarea metalelor extractibile şi reclamînd un consum substanţial de metale colectoare — cupru (10—15 kg/t) sau plumb (50—70 kg/t)—care se repercutează defavorabil asupra balanţei de metale neferoase.

Din această cauză, aceste concentrate se valorifică actualmente numai pentru fabricarea acidului sulfuric şi a celulozei, iar cenuşele arse, rezultate în urma prăjirii, sînt valorificate ca minereuri de fier la uzinele siderurgice din ţară.

Studii mai vechi (prof. I. Marinescu, prof. Gh. Vanci etc. [1]) au indicat posibilitatea extragerii aurului din unele pirite aurifere din

țară, prin cianurare, metodă curent folosită în alte țări pentru tratarea produselor similare, a căror valorificare pe cale pirometalurgică nu este rentabilă fie din cauza cheltuielilor mari de transport pînă la uzinele metalurgice, fie din cauza cheltuielilor mari de topire.

În Romînia au funcționat pînă la al doilea război mondial mai multe instalații de mică capacitate, în care se tratau prin cianurare piritele aurifere crude cu un conținut de aur de 15—30 g/t, instalații care au fost însă demontate între 1942—1945 din cauza randamentelor mici cu care lucrau și al conținutului ridicat de aur (5—7 g/t) al piritelor cianurate [2]. Actualmente mai funcționează la Gura Barza o instalație pentru cianurarea prin percolarea piritelor aurifere obținute de la concentrarea pe mese a reziduurilor eliminate de la instalația de amalgamare a minereurilor aurifere din această regiune. Instalația lucrează cu o extracție de aur de ordinul a 50%, eliminînd concentratele însărăcite la circa 4—6 aur g/t.

În prezentul studiu sînt redate pe scurt rezultatele obținute în cursul anului 1955 din încercările efectuate cu diferite varietăți de pirite aurifere obținute în instalațiile de preparare din țară. Studiul s-a concentrat în special asupra piritelor foarte sărace, cu un conținut sub 4—10 g/t, care din punct de vedere cantitativ sînt mult mai însemnate decît concentratele cu un conținut mai ridicat de aur (care actualmente sînt valorificate pe cale pirometalurgică). La baza acestui studiu au stat următoarele premise :

a) extracțiile de aur să fie cel puțin egale cu cele susceptibile a fi realizate prin metodele pirometalurgice, respectiv ca pierderile de aur să fie mai mici decît cele curente în operațiile pirometalurgice, care (în condițiile de funcționare a uzinelor noastre metalurgice) se ridică la circa 2,2 g Au/t și

b) prețul de cost al aurului extras să fie mai mic decît cel realizabil pe cale pirometalurgică și să se încadreze în limitele între care variază prețul de cost al aurului produs în instalațiile din R.P.R.

Studiul a fost efectuat pe un număr de 8 probe, (tabloul nr. 1), provenite din instalațiile de flotație diferențială din regiunea Baia Mare (Capnic, Băiuț, Băița, Nistru) și din instalațiile de preparare din regiunea munților Apuseni (Gura Barza, Roșia Montană).

În încercările efectuate s-a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru valorificarea acestor pirite și influența diferiților factori în procesul cianurării, încercări din care s-au desprins următoarele concluzii generale :

a) Extracția de Au și Ag crește cu creșterea concentrației de NaCN a leșiei, în același timp, însă mai accentuat, crescînd și consumul de cianură, fapt care limitează folosirea leșiilor cu o concentrație peste 0,1—0,15% NaCN (fig. 1), în special în cazul concentratelor cu un conținut ridicat de cupru și de zinc.

b) Prezența aurului în grăunți foarte fini (1—20 μ) concrescuți cu sulfurile a reclamat în general o măcinare a concentratelor la o finețe înaintată (80—100% < 200 ochiuri/țol). Concomitent cu creșterea extracției de aur și de argint cu finețea de măcinare a crescut însă și consumul de cianură, creștere mai puțin sensibilă decît cea determinată de mărirea concentrației în cianură a leșiei (fig. 2).

Tabloul nr. 1

Caracteristicile concentratelor piritoase cu care s-au efectuat încercările de cianurare

Proveniența probei	Conținutul în metale							Granulometria %				
	g/t		%					ochiuri/țol				
	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	S	+ 60	+100	+150	+200	−200
A Pirite de la flotația diferențială a minereurilor complexe din regiunea Baia Mare	6,6	57,8	0,36	0,70	4,58	0,30	40,2	—	8,8	16,0	30,2	45,0
B „	7,4	19,2	0,47	urme	2,87	—	44,3	—	12,0	17,0	18,5	52,5
C „	6,4	25,6	0,36	0,72	3,12	—	40,4	4,7	14,7	15,5	10,5	54,6
D „	4,8	33,6	2,05	0,36	0,27	0,10	44,5	—	7,0	10,3	29,3	53,4
E Pirite de la concentrarea pe mese a reziduurilor de amalgamare a minereurilor aurifere din munții Apuseni	10,0	56,0	0,30	0,40	1,30	0,20	39,2	32,6	20,8	17,9	15,3	13,4
F „	16,0	80,0	0,10		0,40	0,10	39,0	8,7	31,3	24,4	20,2	15,4
G Pirite de la flotația reziduurilor de amalgamare a minereurilor aurifere din munții Apuseni	28,0	260,0	0,70	1,30	6,70	0,30	40,5	—	11,0	13,4	12,4	63,2
H „	35,0	240,0	0,10	0,30	1,72	0,20	40,8	—	4,0	6,7	11,3	78,5

c) Diluția tulburelii afectează într-o mai mică măsură extracția de metale, rezultatele optime fiind obținute în cazul raportului lichid : solid 1,5 : 1—2 : 1 (fig. 1).

d) Creșterea alcalinității tulburelii peste o anumită limită, prin adaos de var, conduce la încetinirea procesului de dizolvare a metalelor (fig. 3). Rezultatele optime au fost obținute menținîndu-se pH între 9 și 10.

e) Prezența reactivilor de flotație în concentratele crude influențează defavorabil procesul cianurării, atît în ceea ce privește extracția de metale, cît și în ceea ce privește consumul de cianură, deosebit de dificultățile tehnologice ce apar în cazul concentratelor conținînd un exces de spumanți, care favorizează formarea unei spume abundente. O serie de încercări de

cianurare efectuate cu o pirită obținută prin concentrarea pe mese a reziduurilor de la amalgamare, și tratată — ulterior — cu diferiți reactivi de flotație, au pus în evidență măsura în care acești reactivi influențează procesul cianurării. Din examinarea curbelor din figura 3, rezultă că

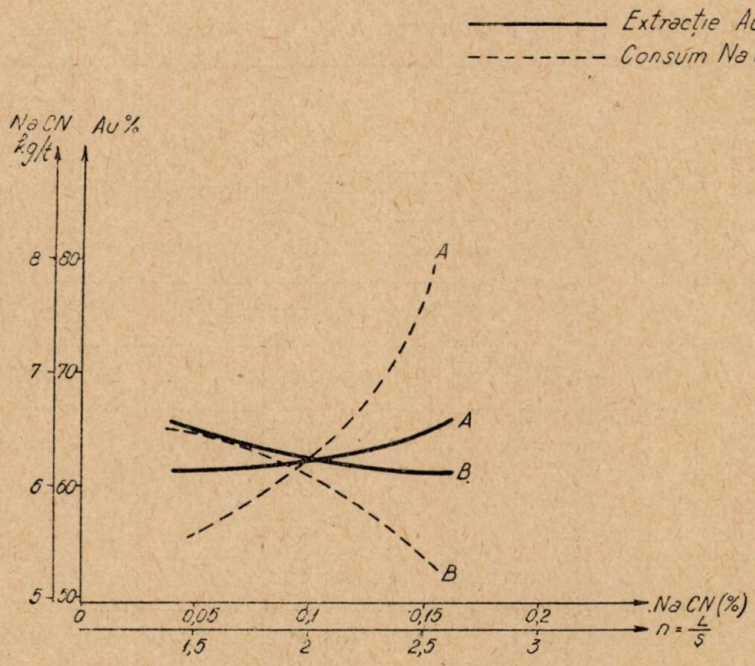


Fig. 1. — Variația extracției de aur și a consumului de cianură în funcție de concentrația leșiei (*A*) și raportul lichid : solid (*B*).

xantatul de sodiu și flotanolul afectează cel mai mult extracția de aur și argint, ceilalți reactivi influențînd în special consumul de cianură. Rezultatele obținute nu au decît o valoare orientativă, deoarece — în afară de faptul că în timpul flotației au loc o serie de reacții între reactivii introduși și tulbureala minerală — în practică o parte din reactivii de flotație sînt reținuți de concentratele flotate înaintea piritei (cazul flotației minereurilor complexe), iar o altă parte de gangă și de apa cu care se evacuează sterilul.

Prin spălarea intensă a concentratelor cu apă — în special cu apă caldă (50—60°C) sau cu apă alcalinizată cu NaOH — efectul reactivilor de flotație s-a redus în multe cazuri simțitor, după cum indică curbele din figura 4. Pentru aceste motive încercările de cianurare cu concentratele crude s-au efectuat după ce în prealabil au fost spălate cu apă.

În paralel cu încercările efectuate cu piritele crude, s-au întreprins încercări de cianurare cu concentratele în prealabil prăjite și spălate cu apă pentru îndepărtarea cianicizilor (sulfaților) produși în timpul prăjirii. Rezultatele obținute cu piritele prăjite au fost în majoritatea cazurilor superioare celor obținute cu piritele crude. Extracțiile optime de metale

s-au realizat cu materialul prăjit la 600—700°C, o creștere a temperaturii pînă la 800—850°C conducînd la scăderea extracției de metale, care în

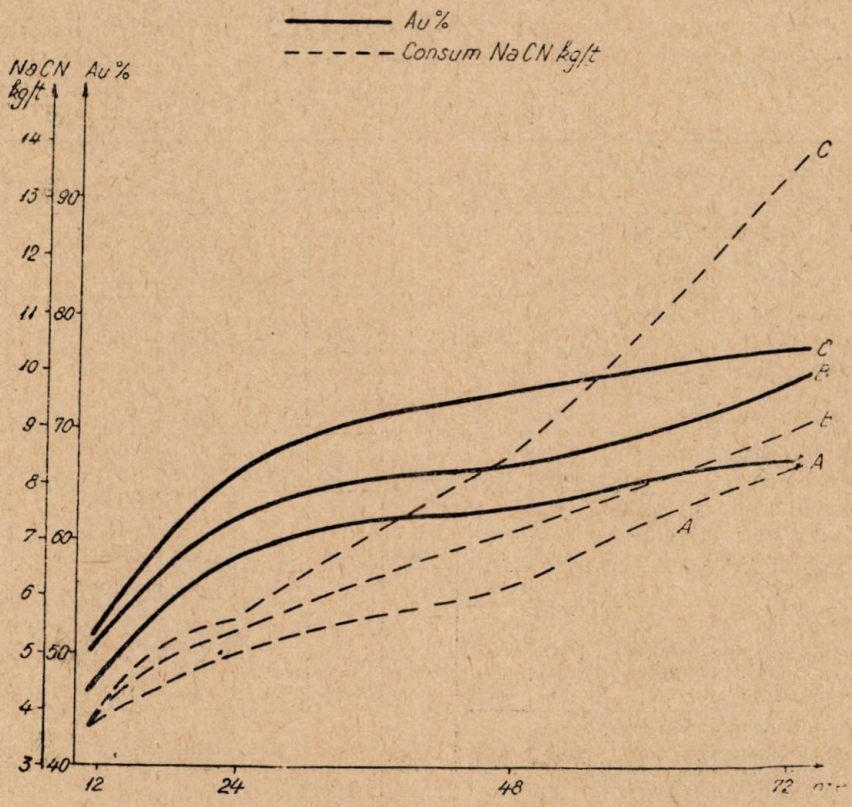


Fig. 2. — Variația extracției de aur și a consumului de cianură în funcție de finețea măcinării și timpul de cianurare.

(*A*) — măcinat la 70% — 200 ; (*B*) — măcinat la 90% —200 ; (*C*) — măcinat la 100%—200.

unele cazuri (piritele mai bogate) a scăzut sub cea realizată cu piritele crude (fig. 5).

Studiul microscopic și chimic al concentratelor prăjite nu a permis găsirea unei explicații riguroase a interdependenței dintre variația extracțiilor de aur și regimul temperaturilor de prăjire. Scăderea extracției de aur în cazul prăjirii la temperaturi ridicate, pare a-și găsi o explicație în aglomerarea mai accentuată a grăunților și în tendința de formare în cantități pronunțate a magnetitei, respectiv în procesul de recristalizare a acesteia în timpul răcirii, ambele fenomene micșorînd posibilitățile de contact dintre particulele de aur și leșia de cianură [3].

Rezultatele optime obținute cu piritele prăjite și crude — din care s-au eliminat cele realizate în condiții excepționale (măcinări foarte înaintate sau timpi foarte lungi de cianurare) — sînt redate în tabloul nr. 2, din care se desprind următoarele concluzii generale :

Tabloul nr. 2

Rezultatele optime obținute prin cianurarea piritelor aurifere din regiunea Baia Mare și munții Apuseni

Proveniența probelor și condiții de lucru	Conținutul materialului crud			Conținutul reziduurilor raportate la materialul crud		Extracția %		Consum kg/t raportat la materialul crud	
	Au g/t	Ag g/t	Cu %	Au	Ag	Au	Ag	NaCN	CaO
A Măcinat 90 % < 200 #. Timp 48 ore	6,6	57,8	0,36	1,85	37,5	67,5	39,6	7,20	10,5
A' Prăjit la 700°C. Măcinat la 90 % < 200 #. Timp de cianurare 48 ore	6,6	57,8	0,36	1,50	30,0	77,2	48,0	4,0	8,3
B Măcinat 80 % < 200 #. Timp 48 ore	7,4	19,2	0,47	1,50	13	67,0	37,0	5,5	8,0
B' Prăjit la 700°. Măcinat 80 % < 200 #. Timp de cianurare 72 ore	7,4	19,2	0,47	1,60	12,0	78,5	37,5	4,8	7,6
C Măcinat 70 % < 200 #. Timp 48 ore	6,4	25,6	0,36	1,50	14,0	75,0	50,0	2,8	5,0
C' Prăjit la 700°C. Măcinat 75 % < 200 #. Timp de cianurare 24 ore	6,4	25,6	0,36	1,50	20,0	75,0	22,0	1,6	3,4
D —	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D' Prăjit 500—600°C leșiată cu apă. Măcinat 80 % < 200 #. Timp de cianurare 48 ore	4,8	33,6	2,05	1,20	19,2	75,0	43,0	5,8	12,2
E Măcinat 90 % < 200 #. Timp de cianurare 72 ore	10,0	56,0	0,30	2,00	26,5	80,0	52,9	6,1	9,8
E' Prăjit la 700°C. Măcinat 90 % < 200 #. Timp 72 ore	10,0	56,0	0,30	2,00	37,0	80,0	35,4	6,2	10,5
F Măcinat 90 % < 200 #. Timp de cianurare 72 ore	16,0	80,0	0,10	2,90	30,4	82,0	62,0	9,2	16,7
F' Prăjit la 900°C. Măcinat 90 % < 200 #. Timp 48 ore	16,0	80,0	0,10	1,10	44,8	93,0	44,0	3,2	6,8
G Măcinat 100 % < 200 #. Timp de cianurare 72 ore	38,0	260,0	0,70	4,00	166,0	86,0	36,0	8,2	19,5
G' Prăjit la 700°C. Măcinat 80 % < 200 #. Timp de cianurare 48 ore	38,0	260,0	0,70	5,6	172,0	79,0	30,0	7,5	17,6
H Măcinat 100 % < 200 #. Timp de cianurare 96 ore	35,0	240,0	0,10	3,5	108,0	90,0	55,0	10,6	31,5
H' Prăjit la 700°C. Măcinat 100 % < 250 #. Timp 72 ore	35,0	240,0	0,10	4,2	110,0	88,0	46,0	6,25	16,0

Obs.: *A,B,C,D,E,F,G,H* = probe de pirite crude:
A',B',C',D',E',F',G';H' = probe de pirite prăjite.

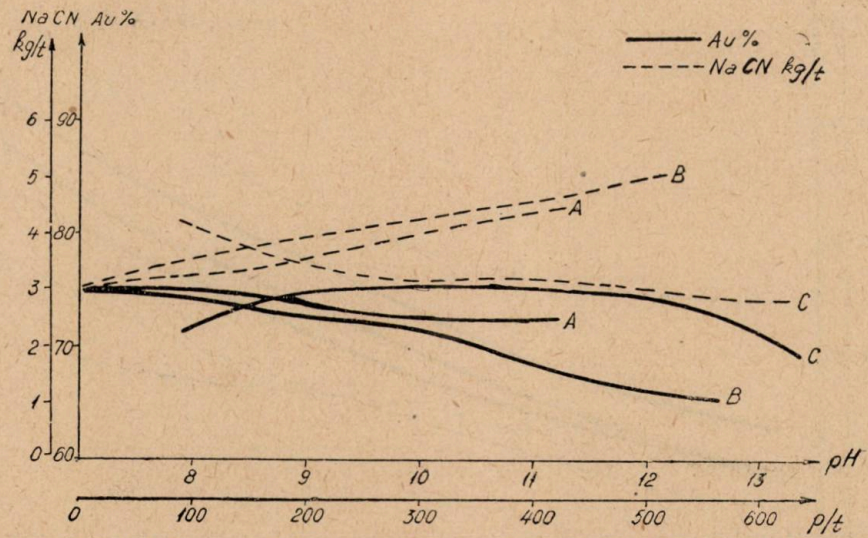


Fig. 3. — Variaţia extracţiei de aur şi a consumului de cianură în funcţie de pH-ul tulburelii (*C*), de reactivii de flotaţie (xantat etil de Na (*B*) şi flotanol (*A*)).

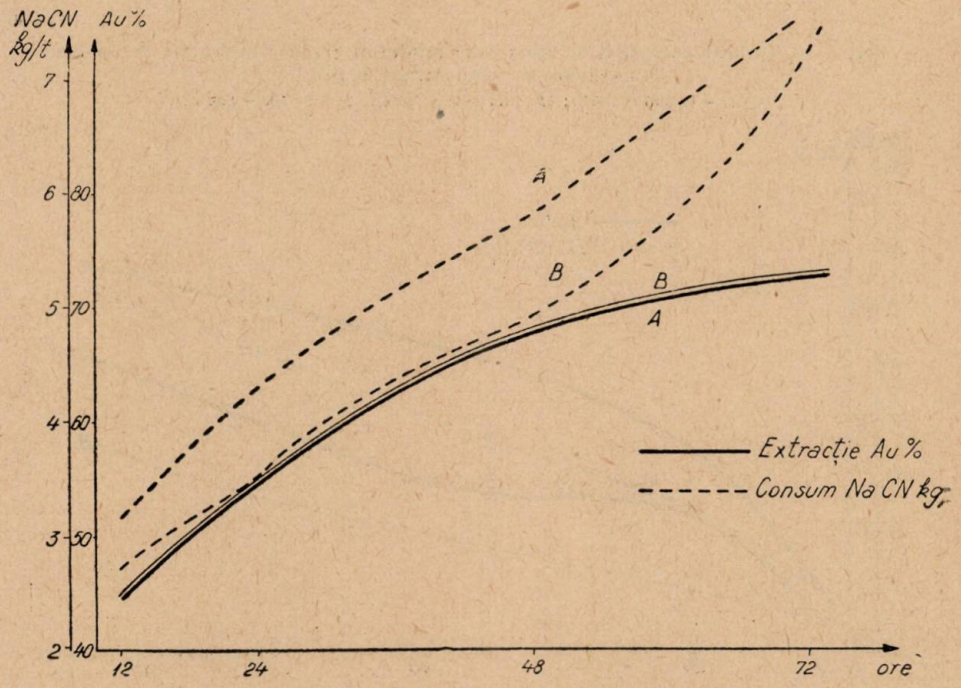


Fig. 4. — Influenţa spălării piritelor crude, asupra extracţiei de aur şi consumului de cianură.
(*A*) = pirite nespălate (*B*) = pirite spălate

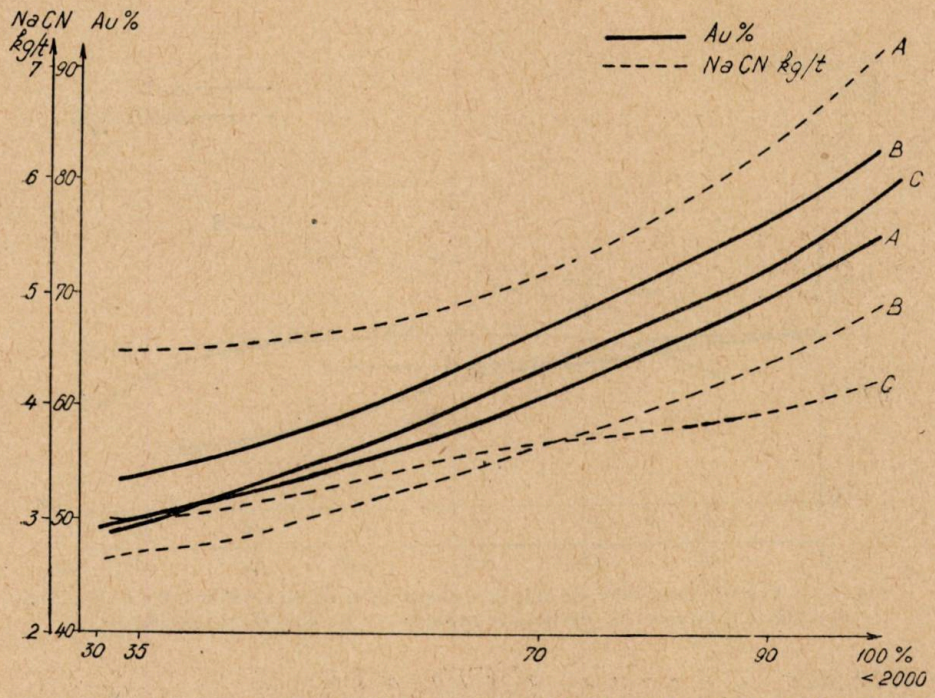


Fig. 5. — Variaţia extracţiei de aur şi consumului de cianură în funcţie de fineţea de măcinare şi temperatura de prăjire

(*A*) = la 500 — 600°C; (*B*) = la 600 — 700°C; (*C*) = la 700 — 800°C.

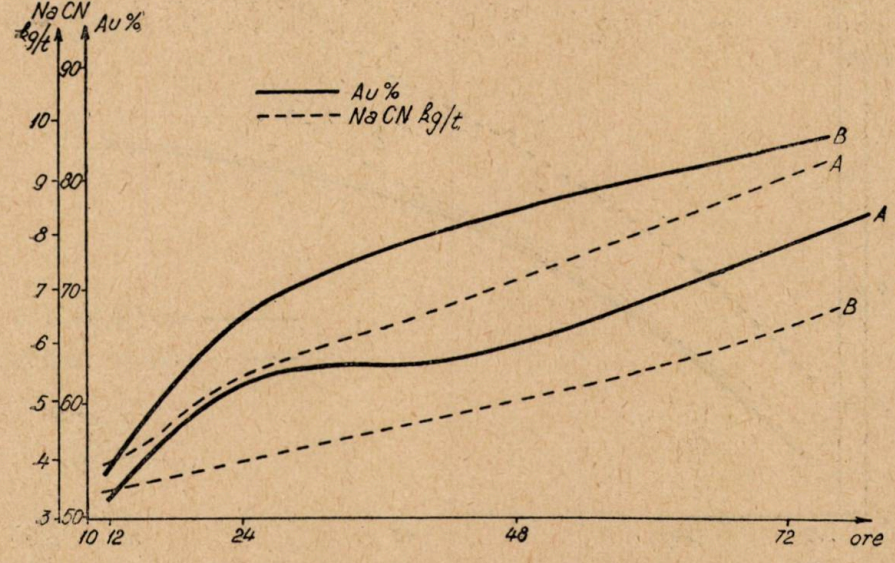


Fig. 6. — Variaţia extracţiei de aur şi a consumului de cianură la cianurarea piritelor de la Capnic, crude (*A*) şi prăjite (*B*).

a) Piritele aurifere (*A*, *B*, *C*) obținute prin flotația diferențială a minereurilor complexe din regiunea Baia Mare, a căror conținut de cupru variază între 0,3 și 0,4% și de zinc între 2 și 4%, se cianurează mai ușor în stare prăjită (700°C) decît în stare crudă (fig. 6, 7 și 8), reclamînd o

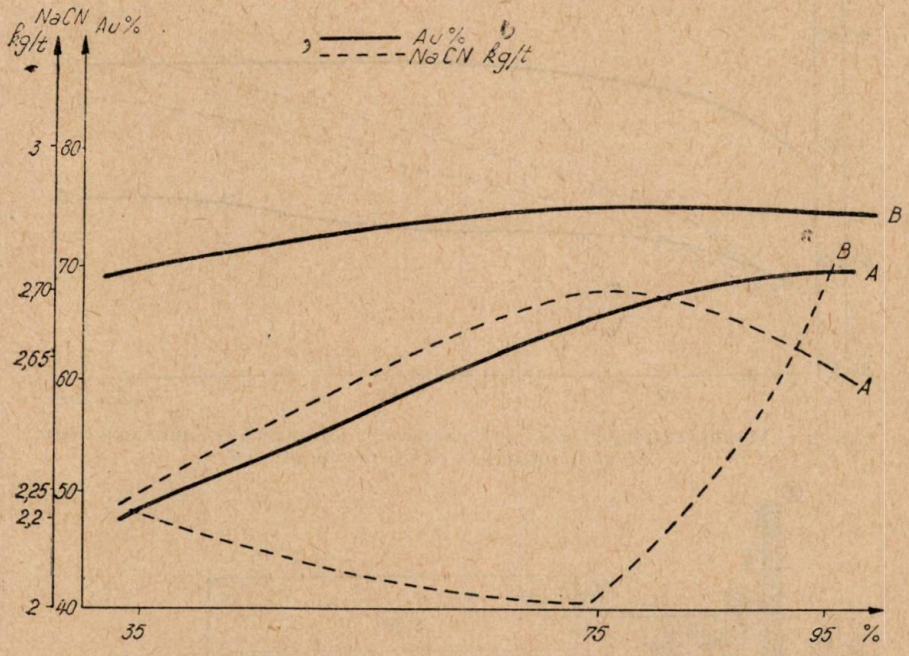


Fig. 7. — Variația extracției de aur și a consumului de cianură la cianurarea piritelor de la Băița, crude (*A*) și prăjite (*B*).

deschidere mai puțin înaintată (80—90% <200#) și un consum de cianură (raportat la pirita crudă) cu circa 25% mai scăzut, cu excepția concentratului *C*, care prin cianurare în stare crudă nu a condus la rezultate sensibil diferite de cele obținute cu materialul prăjit.

Pentru probele prăjite la 600—700°C, remăcinate la 80—90% sub 200# și cianurate timp de 48 de ore, extracția în aur s-a menținut între 75 și 78% față de 32 și 48% extracție în argint, iar consumul de cianură între 4 și 4,8 kg/t (cu excepția concentratului *C* la care consumul de cianură a fost de ordinul a 3 kg/t). Aceste rezultate au fost confirmate și de încercările efectuate în stația pilot de la întreprinderea „Petre Gheorghe" (Săsar, Baia Mare) reprezentată schematic în figura 9.

b) Piritele aurifere (*D*), obținute prin flotația minreurilor complexe cuprifere din regiunea Baia Mare, caracterizate printr-un conținut ridicat de cupru (> 1%) reclamă o prăjire sulfatizantă la 550 600°C, urmată de o spălare acidă sau cu apă pentru extragerea cuprului prin care se reduce sensibil conținutul de acest metal din cenușele supuse cianurării (extracția de cupru de circa 80—90%).

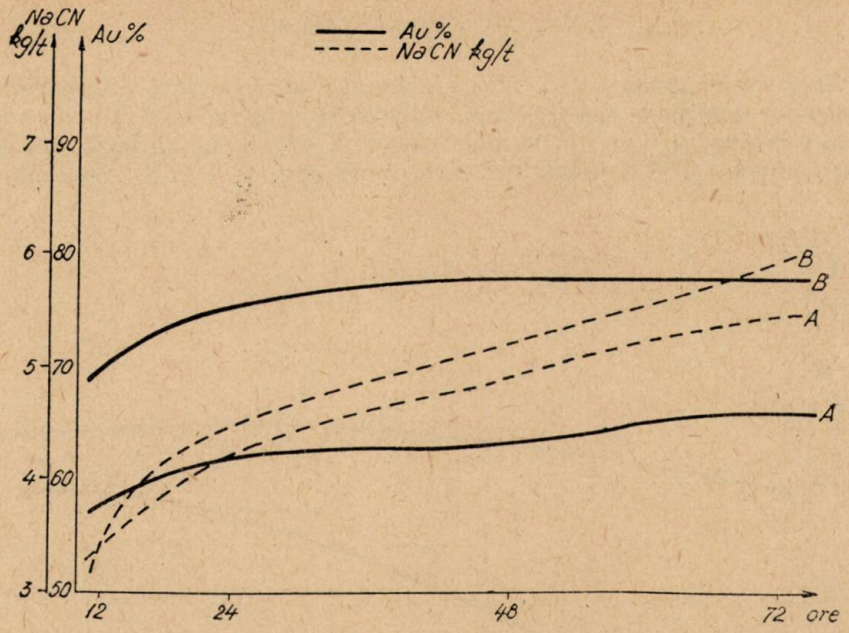


Fig. 8. — Variaţia extracţiei de aur şi a consumului de cianură la cianurarea piritelor de la Băiuţ, crude (*A*) şi prăjite (*B*).

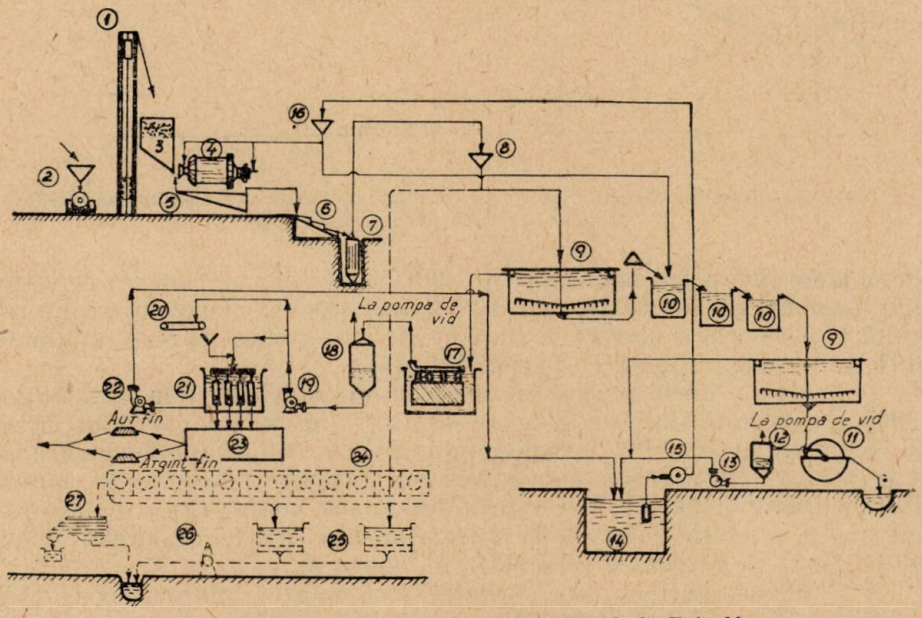


Fig. 9. — Schiţa principială a instalaţiei pilot de la Baia Mare.

1 = Ascensor; *2* = Concasor; *3* = Siloz; *4* = Moară cu bile; *5* = Clasor; *6* = Masă de amalgamare; *7* = Pompă mamuth; *8* = Cutie de distribuţie; *9* = Îngroşător; *10* = Tancuri de cianurare; *11* = Filtru cu vid; *12* = Rezervor de vid; *13* = Pompă de filtrat; *14* = Bazin pentru leşie; *15* = Pompă pentru leşie; *16* = Cutie de distribuţie; *17* = Bazin de clarificare; *18* = Dezaerizator; *19* = Pompă de leşie bogată; *20* = Alimentator pentru zinc; *21* = Cutie de precipitare; *22* = Pompă de leşie săracă; *23* = Uscarea şi topirea nămolului; *24* = Baterie de flotaţie; *25* = Filtre; *26* = Pompă de vid; *27* = Masă de concentrare.

Rezultatele cianurării concentratelor astfel pretratate se încadrează în valorile obținute cu celelalte concentrate aurifere din regiune (fig. 10).

c) Piritele aurifere obținute prin concentrarea gravimetrică pe mese a reziduurilor de la amalgamarea minereurilor din regiunea munților Apuseni se cianurează mai ușor decît piritele flotate din regiunea Baia

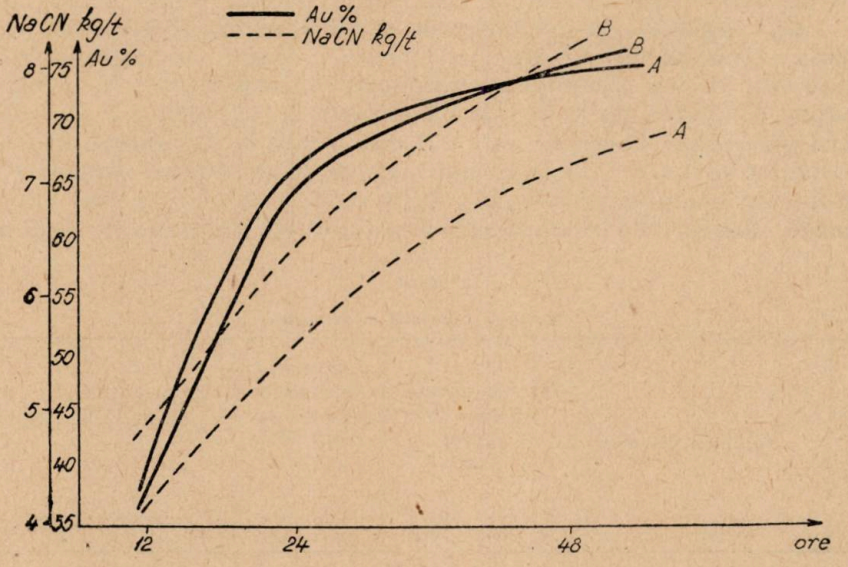


Fig. 10. — Variația extracției de aur și a consumului de cianură, la cianurarea minereului dela Nistru.
(*A*) = spălat cu apă; (*B*) = spălat cu H_2SO_4

Mare (fig. 11 și 12). Rezultate excepționale s-au obținut cu una din aceste probe în prealabil prăjite (*F*). Această probă caracterizată printr-o concreștere mai puțin fină a aurului liber, cianurată în aceleași condiții cu piritele din regiunea Baia Mare, a dat extracții de aur de ordinul a 92—94%, și un consum de cianură de 3—3,5 kg/t.

d) Piritele aurifere (*G* și *H*), obținute prin flotația minereurilor din munții Apuseni și caracterizate printr-o concreștere mai înaintată a aurului liber și un conținut mai ridicat de aur (28—36 g/t) și de argint (240—260 g/t) se cianurează mai greu (atît în stare crudă cît și după prealabila lor prăjire) decît concentratele de pe mese (fig. 13 și 14). Astfel, pentru obținerea unei extracții de aur de ordinul a 86—90%, concentratele crude au trebuit să fie măcinate integral sub 200—250# și cianurate timp de 72—96 ore, consumul de cianură ridicîndu-se la 8—11 kg/t. Deși extracțiile de aur sînt acceptabile (spre deosebire de cele de argint care se mențin între 36 și 58%), rezultatele nu sînt totuși satisfăcătoare, atît din cauza consumului de cianură cît mai ales din cauza conținutului ridicat în aur al reziduurilor (3,5—4 g/t Au), conținut care reprezintă o pierdere de metal

sensibil superioară celei rezultate în cazul tratării acestor concentrate pe cale pirometalurgică. Prin cianurarea în aceleaşi condiţii a piritelor în prealabil prăjite extracţia de aur scade la 79—88%, şi în acelaşi timp şi consumul de cianură, care nu compensează însă pierderile de aur din reziduuri, al căror conţinut în aur este în acest caz mai ridicat (4,2—5,6 g aur/t). Plecînd de la ipoteza că în timpul prăjirii o parte din particulele libere de aur — care în timpul cianurării piritelor crude se cianurează uşor — sînt înglobate în aglomeratele ce se formează (ceea ce ar explica scăderea extracţiei de aur din unele pirite prăjite), s-au efectuat o serie de încercări, în care cianurarea s-a realizat în două trepte. În prima fază s-a supus cianurării pirita crudă, cu granulaţie originală, cu scopul de a dizolva particulele libere de aur, sau cele aflate la mărginirea cristalelor de pirită, iar în faza a doua s-au supus cianurării reziduurile sărăcite în aur, obţinute din operaţia precedentă, după ce în prealabil au fos prăjite şi măcinate. Rezultatele obţinute prin această dublă cianurare (tabloul nr. 3)

Tabloul nr. 3

Rezultatele cianurării în două trepte

Proveniența probelor	Condiţii de lucru	Conţinutul materialului crud g/t		Conţinutul reziduurilor raportat la materialul crud g/t		Extracţia totală %		Consum kg/t	
		Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	NaCN	CaO
E	Pirite crude percolate 96 ore şi ulterior prăjite şi cianurate 72 ore (măcinate la 70% < 200 #)	10	56	1,6	26,1	84	53,4	4,50	11,3
F	Pirite crude cianurate 24 ore şi ulterior prăjite şi cianurate 48 ore (măcinate la 70 % < 200 #)	16	80	0,95	34,0	94	57,5	5,7	8,2
G	Pirite crude cianurate 24 ore şi ulterior prăjite şi cianurate 72 ore (măcinate la 80 % < 200#)	28	260	2,80	135	90	48	9,4	27,0
	Pirite crude cianurate 36 ore şi ulterior prăjite şi cianurate 48 ore (măcinate la 70 % < 200#)	36	240	2,70	140	92,5	57	7,6	18,4

marchează o creştere a extracţiei de aur şi de argint (90—92,5% pentru Au şi 48—57% pentru Ag), care conduce la reziduuri cu un conţinut de

aur (2,6—2,7 g/t) apropiat de cel al pierderilor curente din operațiile pirometalurgice (2,2 g/t). În același sens s-au comportat și piritele de la mesele de concentrare (*E* și *F*), confirmînd prin aceasta valabilitatea ipotezei emise. Consumul total de cianură este însă mai ridicat decît cel realizat în cazul cianurării directe a piritelor prăjite, dar inferior celui realizat în cazul cianurării prin agitare a piritelor crude.

Din această cauză cianurarea în două trepte nu apare justificată decît în cazul concentratelor mai bogate și în ipoteza că valorificarea lor pe cale pirometalurgică ar fi neeconomică; nici în acest caz nu se exclude însă posibilitatea cianurării directe a acestor pirite, prăjite în condiții superioare celor în care se realizează prăjirea în cuptoarele clasice, evitîndu-se sau limitîndu-se tendința de aglomerare a particulelor, cum ar fi de exemplu în cazul prăjirii prin fluidizare [3], aplicată în ultimii ani cu rezultate remarcabile în cazul cianurării unor concentrate foarte bogate de pirită auriferă.

CONCLUZII

a) Studiile întreprinse cu piritele aurifere sărace conținînd 4—15 g/t Au și sub 0,3—0,4% Cu au pus în evidență posibilitatea valorificării lor raționale, dacă se supun cianurării după o prealabilă prăjire la 600—700° C și spălare cu apă, pentru îndepărtarea sărurilor cianicide ce se produc în timpul prăjirii.

În comparație cu cianurarea concentratelor crude, cianurarea materialului prăjit prezintă avantajul de a elimina dificultățile legate de prezența reactivilor de flotație și de a ușura măcinarea — limitată la o finețe mai puțin înaintată — permițînd în același timp obținerea unor extracții mai mari de aur.

Concentratele sărace de pirită auriferă cu un conținut mai ridicat de cupru (> 1%) pot fi valorificate pe aceeași cale, reclamînd însă în prealabil o prăjire sulfitizantă (550—600°C) urmată de extragerea cuprului prin levigare cu apă sau cu soluții slab acidulate. Extracțiile obținute prin cianurarea timp de 48 de ore a materialului prăjit, măcinat la 80—90% <200#, sînt de ordinul a 75—80%, cu un consum de cianură variind între 3 și 5 kg/t. Tratarea acestor concentrate prin prăjire și cianurare conduce la obținerea unei cantități importante de aur la un preț de cost aproximativ egal cu prețul mediu al aurului obținut la exploatările din țară și de 4—10 ori mai mic decît cel ce s-ar putea realiza dacă aceste concentrate ar fi prelucrate prin procedeele pirometalurgice specifice uzinelor noastre, permițînd în același timp valorificarea economică a cuprului (din concentratele mai bogate în acest metal) și a reziduurilor obținute după cianurare, ca minereu de fier.

b) Valorificarea concentratelor de pirită mai bogate în aur (15—40 g/t) se poate realiza în condiții mai economice prin cianurare în două trepte, metodă prin care se asigură extracții de aur de același ordin cu cele realizate pe cale pirometalurgică, față de care are avantajul de a economisi metalele colectoare—cupru sau plumb—de a permite folosirea

reziduurilor de cianurare ca minereu de fier şi de a realiza un preţ de cost al aurului extras apropiat de cel ce s-ar obţine în cazul tratării acestor concentrate pe cale pirometalurgică în cuptoare cu flacără şi de 2—3 ori mai mic decît cel realizat în instalaţiile actuale din R.P.R.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БЕДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИТОВ РНР

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Дается сводка результатов опытов по цианированию бедных золотосодержащих пиритовых концентратов РНР полученных в обогатительных установках, применяемых до сих пор лишь в производстве серной кислоты.

Вкратце излагаются заключения относительно влияния различных факторов на процесс цианирования (тонкость помола, концентрация цианистого раствора, pH взвеси, присутствие флотационных реагентов в концентратах, температура обжига и пр., а также выводы по поведению различных категорий пиритовых концентратов в процессе цианирования:

а) возможно рентабельно использовать, имеющие 4—15 г/т Ag и 0,2—0,4% Cu золотосодержащие пириты, перерабатывая эти концентраты цианированием после предварительного обжига при 600—700°, промывки водой и измельчения до 80%/200 меш;

б) цианирование бедных золотосодержащих концентратов с более высоким содержанием меди (> 1%) экономически выгодно предварительно подвергнуть их сульфатирующему обжигу (при 550—600°) с последующей промывкой водой или слабо подкисленным раствором;

в) возможна замена пирометаллургической обработки флотационных концентратов, более богатых золотом (15—40 г/т), двух стадийным цианированием (цианирование сырого пирита, а затем цианирование огарка). Этим методом снижаются до минимума потери золота в хвостах цианирования и получается более технически рациональное и экономически выгодное использование вышеупомянутых продуктов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида в зависимости от концентрации цианистого раствора (A) и отношения жидкость: твердая фаза (B).

Рис. 2. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида в зависимости от тонкости помола и продолжительности цианирования: (A) — помол 70% — 200 меш; (B) — помол 90% — 200 меш; (C) — помол 100% — 200 меш.

Рис. 3. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианидов в зависимости от pH взвеси (C) и от реагентов флотации: этилксантата (B) и флотанола (A).

Рис. 4. — Влияние промывки сырых пиритов на извлечение золота и на расход цианида: (A) — непромытые пириты; (B) — промытые пириты.

Рис. 5. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида в зависимости от тонкости помола и температуры обжига пиритов: (A) при 500—800°; (B) при 800—700°; (C) при 700—800°.

Рис. 6. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Капника.

Рис. 7. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при ровании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Бэицы.

Рис. 8. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Бэюца.

Рис. 9. — Схема опытной установки в Бая Маре: 1 — подъемная машина; 2 — дробилка; 3 — бункер; 4 — шаровая мельница барабанного типа; 5 — классификатор; 6 — амальгамирующая масса; 7 — мамутнасос; 8 — распределительная коробка; 9 — сгуститель; 10 — резервуар для цианирования; 11 — вакуумный фильтр; 12 — вакуумный резервуар; 13 — фильтровальный насос; 14 — вместилище для щелочи; 15 — насос для щелочи; 16 — распределительная коробка; 17 — очистительный бассейн; 18 — деаэратор; 19 — насос для насыщенных щелочей; 20 — подающий механизм для цинка; 21 — коробка для осаждения; 22 — насос для малонасыщенных щелочей; 23 — сушка и разжижение грязи; 24 — батарея флотации; 25 — фильтры; 26 — вакуумный насос; 27 — концентрационная масса.

Рис. 10. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании днестровской руды: (A) — промыто водой; (B) — промыто H_2SO_4.

Рис. 11. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых и обожженных пиритов из Рошия Монтана; сырых (A) и обожженных (B).

Рис. 12. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Гура Барза.

Рис. 13. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Рошия Монтана.

Рис. 14. — Изменение количества извлеченного золота и расхода цианида при цианировании сырых (A) и обожженных (B) пиритов из Гура Барза.

CONTRIBUTION À LA VALORIFICATION DES PYRITES AURIFÈRES PAUVRES DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

(RÉSUMÉ)

L'étude présente un résumé des résultats des essais de cyanuration, exécutés sur les concentrés de pyrites aurifères pauvres de la R.P.R., concentrés qui, à l'heure actuelle, ne sont mis en valeur que pour le soufre. On expose sommairement les conclusions concernant l'influence des divers facteurs sur le processus de cyanuration (finesse de broyage, concentration de la lessive de cyanure, alcalinité de la pulpe, présence des réactifs de flottation dans les concentrés, température de grillage, etc.) et celles qui concernent la manière dont se comportent à la cyanuration les différentes catégories de concentrés de pyrite ; il en résulte :

a) la possibilité de mettre en valeur, dans des conditions économiques, les pyrites aurifères ayant une teneur de 4 à 15 g/t de Au et 0, 2à0,4 %

de Cu, par cyanuration des concentrés préalablement grillés à une température de 600 à 700°C, lavés à l'eau et broyés à environ 80%, sur tamis 200 #.

b) la possiblité de cyanurer économiquement les concentrés aurifères pauvres, ayant une teneur plus élevée de cuivre (1%), préalablement soumis à un grillage sulfatant (550° à 600°C) et lavés à l'eau ou avec des solutions faiblement acidulées.

c) la possibilité de substituer par la cyanuration à deux degrés (cyanuration des minerais originaux suivie de la cyanuration des résidus grillés); à la méthode par voie pyrométallurgique des concentrés de flottation plus riches en or (15 à 40 g/t) par cette méthode on réduit au minimum les pertes d'or dans les résidus de cyanuration et on réalise en même temps une mise en valeur plus rationnelle et plus économique de ces produits.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, en fonction de la concentration de la lessive (*A*) et du rapport liquide/solide (*B*).

Fig. 2. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, en fonction de la finesse de mouture et du temps de cyanuration. *A* = moulu à 70% — 200 #; *B* = moulu à 90% — 200 #; *C* = moulu à 100% — 200 #.

Fig. 3. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, en fonction du pH de la pulpe (C) et des réactifs de flottation : xanthate-éthyle de Na (*B*) et flottanol (*A*).

Fig. 4. — Influence du lavage des minerais originaux sur l'extraction d'or et sur la consommation de cyanure. *A* = pyrites non lavées; *B* = pyrites lavées.

Fig. 5. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, en fonction de la finesse de mouture et de la température de grillage. *A* = à 500° — 600°; *B* = à 600° — 700°; *C* = à 700° — 800°.

Fig. 6. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais de Capnic, originaux (*A*) et grillés (*B*).

Fig. 7. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais de Băiţa, originaux (*A*) et grillées (*B*).

Fig. 8. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais de Băiuţ, originaux (*A*) et grillés (*B*).

Fig. 9. — Schéma de principe de l'installation pilote de Baia Mare. *1* = ascenseur; *2* = concasseur; *3* = trémie; *4* — moulin à billes; *5* — classeur; *6* = masse d'amalgamation; *7* = pompe mammouth; *8* = boîte de distribution; *9* = épaississeur; *10* = tanks de cyanuration; *11* = filtre à vide; *12* = réservoir à vide; *13* = pompe à filtrer; *14* = bassin à lessive; *15* = pompe à lessive; *16* = boîte de distribution; *17* = bassin de clarification; *18* = tube absorbeur d'air; *19* = pompe à lessive saturée; *20* = distributeur de zinc; *21* = boîte de précipitation; *22* = pompe à lessive pauvre; *23* = séchage et fonte de la boue; *24* = batterie de flottation; *25* = filtre; *26* = pompe à vide; *27* = masse de concentration.

Fig. 10. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration du minerai du Dniestr. *A* = lavé à l'eau; *B* = lavé au H_2SO_4.

Fig. 11. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais de Roşia Montana, originanx (*A*) et grillés (*B*).

Fig. 12. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais de Gura Barza, originaux (*A*) et grillés (*B*).

Fig. 13. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais flottées de Roşia Montana, originaux (*A*) et grillés (*B*).

Fig. 14. — Variation de l'extraction d'or et de la consommation de cyanure, à la cyanuration des minerais flottées de Gura Barza, originaux (*A*) et grillés (*B*).

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Vanci, *Cîteva considerații asupra posibilităților de preparare prin cianurare a minereurilor aurifere din Romînia.* Analele Minelor din Romînia, București, 1941, nr. 7.
2. I. Marin, *Realizări românești în industria minieră din nordul Transilvaniei.* Analele Minelor din Romînia, București, 1941, nr. 10.
3. J. V. Dorr a. F. L. Bosqui, *Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores.* New York, 1950, p. 162, 175 ; 165—168.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

CONTRIBUŢII LA STUDIUL TERMIC AL MINERALELOR DIN ROCI

I. ANALIZA TERMODIFERENŢIALĂ A TRANSFORMĂRILOR CAOLINITULUI ŞI CUARŢULUI ÎN TIMPUL ÎNCĂLZIRII*)

DE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU

Lucrarea de faţă ne-a apărut necesară pentru interpretarea rezultatelor analizelor termodiferenţiale efectuate asupra unor roci cu minerale hidratate. Studiul privitor la acele roci l-am prezentat în sesiunea de comunicări din iunie 1956 a Institutului politehnic din Bucureşti şi va fi publicat într-una din notele care vor urma.

Ansamblul contribuţiilor noastre la studiul termic al mineralelor din roci tinde să aducă unele precizări asupra constituţiei acelor roci, după ce vom fi clarificat, pe diferite căi, transformările pe care le suferă în timpul încălzirii mineralele mai frecvente, care iau parte la alcătuirea rocilor pe care le-am studiat.

Ne limităm, deocamdată, la transformările, care au loc între 20 şi 1 000°C.

Începem cu studiul prin analiză termodiferenţială al caolinitului şi cuarţului.

A. TRANSFORMĂRILE CAOLINITULUI

Din lipsa unui caolinit pur am utilizat caolin spălat de Zettlitz, care are ca impurităţi mai importante cuarţ, feldspat şi puţină mică ($< 1\%$). Dintre aceste impurităţi, vom vedea că, numai cuarţul se manifestă net în diagrama termodiferenţială, aşa încît, avînd în vedere transformările cuarţului, celelalte transformări aparţin caolinitului.

*) Lucrare prezentată în Sesiunea Academiei R.P.R., din ianuarie 1957.

Diagramele termodiferențiale au fost înregistrate fotografic cu ajutorul unui dilatometru Leitz.

Ca etalon s-a folosit o baghetă de „Chronin" în tub de sticlă de cuarț, iar termocuplul diferențial a fost făcut din fire de platină și platină rodiată de 0,2 mm diametru.

Temperatura a fost măsurată, în proba de cercetat, cu un termocuplu Pt - PtRh.

Probele au fost cilindrice, cu un diametru de 10 mm și o lungime de 25 mm. Ele au fost modelate umed, din material măcinat, așa ca să treacă prin sita cu ochiuri de 0,06 mm latură. Uscarea s-a făcut cu sudurile termocuplurilor introduse în material, spre a se realiza un contact cît mai bun posibil.

După uscarea la 100°C, probele au fost lăsate să se răcească în aer la temperatura camerei, așa încît au reluat apa higroscopică.

Încălzirea ulterioară, în timpul înregistrării fotografice a diagramelor termodiferențiale, s-a făcut cu 5°C pe minut pînă la 1 000°C.

Diagramele termodiferențiale redau variația diferenței dintre temperatura probei de studiat și temperatura unui etalon, care este încălzit simultan și în aceleași condiții cu proba și care urmează în mod continuu legea de încălzire a cuptorului, fără să prezinte variații proprii de energie termică.

Cu alte cuvinte, diagramele termodiferențiale sînt imaginile variației proprii de energie termică a probei, peste sau sub nivelul de energie al etalonului încălzit simultan cu proba.

Înregistrînd diferența de temperatură în funcție de timp, sau — ceea ce este echivalent — în funcție de temperatură în cazul creșterii liniare a acesteia, se obțin diagrame care redau variația cantității de căldură absorbită sau cedată de probă, în plus sau în minus, față de cantitatea de căldură absorbită de etalon în același interval, pentru creșterea respectivă de temperatură.

Variațiile de energie termică sînt legate de transformări în legătură cu moleculele și raporturile dintre ele, în legătură cu atomii și în legătură cu ionii din molecule sau din edificii cristaline.

Așa fiind, rezultă, că diagramele termodiferențiale pot da indicații foarte adînci asupra transformărilor, pe care le suferă materia în timpul încălzirii și că o interpretare mai atentă a lor, poate preciza și unele deducții, mai ales de ordin structural, rezultate din cercetări efectuate cu alte metode, cum sînt de exemplu diagramele de difracția razelor X sau a electronilor.

Cu toate progresele făcute în înregistrarea diagramelor termodiferențiale, (W. Eitel [1], p. 1112, F. H. Norton [2], p. 134—139) avem totuși impresia că, metodele și automatizările adoptate au micșorat sensibilitatea în înregistrarea detaliilor curbelor, așa încît transformările cu efecte termice mai puțin accentuate, nu sînt înregistrate. Aceasta explică dece, de exemplu, diagrama pirofilitului — trasată cu asemenea metode — apare ca o linie dreaptă ([1] p. 1 112).

Asupra problemelor de aparatură vom reveni într-o altă notă.

Cu toate că diagrama caolinului de Zettlitz a fost trasată de numeroși cercetători, vom insista totuși asupra interpretării diagramei trasate de noi, (fig. 2), care permite precizarea transformărilor caolinitului.

Referindu-ne la această diagramă constatăm existența a două efecte mari endoterme și a unuia exoterm. Un examen mai amănunțit arată existența unor detalii a căror semnificație trebuie să fie interpretată.

Buclele de detaliu, al căror început este marcat q_2 pînă la q_{11}, vom vedea că sînt datorite cuarțului.

Bucla endotermă *a* corespunde eliminării apei higroscopice și se datorește :

— căldurii absorbite pentru a învinge forțele care leagă moleculele de apă de particulele de caolin ;

— căldurii absorbite pentru evaporarea apei ;

— căldurii absorbite în plus de proba de caolin, față de etalonul de „Chronin" și tubul de sticlă de cuarț în care se găsește, spre a ajunge la echilibru termic, adică spre a se stabili între etalon și probă o diferență de temperatură constantă, caracteristică intervalelor de temperatură, în care proba nu suferă transformări specifice.

Această ultimă cantitate de căldură este determinată în special de diferențele de căldură specifică, de conductibilitate termică și de căldura radiată, dintre etalon și probă.

Amplitudinea buclei endoterme *a* este influențată și de o eventuală neuniformitate de temperatură între zona probei și zona etalonului în cuptor.

Linia de echilibru termic în cazul caolinului de Zettlitz, apare clar și este marcată cu $A - A'$ în planșă. Poziția acestei linii de echilibru termic, față de care trebuie să fie măsurate efectele endoterme și exoterme totale, datorite transformărilor specifice probei, poate varia de la o determinare la alta din cauza neidentității condițiilor de lucru.

În cazul amestecurilor de minerale *linia de echilibru termic* este greu sau chiar imposibil de stabilit, așa încît transformările pot fi urmărite calitativ numai după forma curbelor, determinînd intervenția efectelor termice parțiale pe curba rezultantei totale.

Efectul endoterm notat cu *C*, pe diagrama caolinului de Zettlitz, începe la temperatura de 415°C la caolinul curat, iar în cazul amestecului de caolin și cuarț coboară pînă la 380°C pentru 95% cuarț în amestec (fig. 5).

Vom ilustra în nota de față și în cele care vor urma, că în toate cazurile în care este prezent caolinitul într-o rocă, efectul endoterm, de care este vorba, începe la o temperatură mai mare de 350°C.

Acest efect endoterm este rezultanta unor reacții endoterme și exoterme, în care se rup legăturile din rețeaua cristalină, corespunzătoare oxidrililor și ionilor de hidrogen, care se leagă între ei spre a forma apa. Aceasta se elimină, realizîndu-se alte legături între ionii de oxigen rămași și cationii de aluminiu.

Apa eliminată în acest proces complex, care are o rezultantă endotermă, este numită impropriu *apă de constituție*, ca și cînd ea ar exista ca *apă* în structura cristalină. Este adevărat că sînt și cazuri în care o parte

din *apa de constituție* este legată efectiv în rețea ca (H_2O), cum este la chrisotil (W. Eitel [1] p. 43).

Credem, că ar fi nimerit, să se rezerve pentru asemenea cazuri denumirea *apă de constituție*, iar pentru cazul apei care ia naștere din oxidrili în timpul încălzirii, să se utilizeze denumirea *apă de calcinare*, prin analogie cu *apa de pirogenare*, care ia naștere la pirogenarea cărbunilor.

Examinat în detaliu efectul endoterm *C* prezintă inflexiuni sau bucle, ale căror începuturi sînt notate cu c_1, c_2, c_3, c_4 și care corespund unor stadii distincte de transformare în rețeaua caolinitului.

Prin diluarea caolinului cu cuarț (fig. 3, 4 și 5) temperaturile la care încep transformările scad.

Grăbirea transformărilor are loc pentru toate mineralele din amestec, adică în speță și pentru caolinit și pentru cuarț.

Aceasta se explică printr-o accentuare a dezechilibrului la suprafața particulelor — în cazul în care acestea nu sînt toate de aceeași natură — și deci prin nevoia unei cantități de energie — respectiv a unei temperaturi — mai mici pentru desfacerea unor ioni din rețea.

Pentru a preciza stadiile de transformare ale caolinitului, vom examina comparativ datele din analiza termodiferențială, cu cele rezultate din alte metode de cercetare și cu structura rețelei sale cristaline.

Transformarea c_1 se dezvoltă la caolinul curat între 415 și 475°C. Acest interval corespunde cu cel găsit de W. Eitel și H. Kedesdy ([1] p. 1116—1118) pentru dispariția liniilor de interferență corespunzătoare la $2r = 20{,}95$; 21,05; 35,95; 46,90 și 58,60 în diagramele de difracție electronică făcute asupra caolinitului încălzit la diferite temperaturi, așa cum se vede în figura 1 (după W. Eitel și H. Kedesdy) și în figura 2.

De asemenea acest interval cuprinde temperatura stabilită de E. Klever și E. Kordes ([1] p. 1108), pe baza creșterii căldurii de dizolvare, pentru începutul transformărilor în structura caolinitului.

Transformarea c_2 (475—560°C la caolinul curat) corespunde foarte bine cu intervalul dat de W. Eitel și H. Kedesdy ([1] p. 1117) pentru slăbirea și dispariția liniilor 40,75; 42,25; 51,05; 53,80; 60,90 și 62,05.

Temperatura la care apare maximul efectului endoterm este de 550°C, pentru caolinul curat și viteza de încălzire de 5°C/min, în condițiile noastre de lucru.

Așa cum a arătat însă Ch. Kiefer ([3] nr. 122, p. 340) această temperatură variază mult cu viteza de încălzire.

Ea nu are o semnificație fizică deosebită, maximul avînd loc în timpul transformării — în regim tranzitoriu — nu la începutul sau sfîrșitul ei, unde ar putea să marcheze o stare definită.

Transformarea c_3 (630—670°C la caolinul curat), corespunde după autorii citați, dispariției liniei $2r = 35{,}10$ din spectrul de difracție electronică.

Transformarea c_4 se desfășoară începînd de la 685°C la caolinul curat și are tot caracter endoterm, pînă la temperatura de circa 875°C, cînd curba atinge linia de echilibru termic. Efectul endoterm este rezultanta unor

procese simultane, care au loc în masa materialului în curs de încălzire și anume :

— Continuarea ruperii rețelei caolinitului, care are efect endoterm și este marcată în diagrama de difracție electronică prin dispariția liniilor 23,45 și 31,05, precum și prin slăbirea liniilor 11,75 și 20,45.

— Formarea silicei amorfe pe socoteala ionilor și grupelor de ioni cu siliciu, ieșite din structura caolinitului. Acest proces de creare de noi legături este logic să fie exoterm.

— Începutul formării și cristalizării aluminei — rezultată tot din distrugerea rețelei caolinitului — are efect exoterm din ce în ce mai marcat cu cît se ridică temperatura, așa încît peste 875°C rezultanta este exotermă.

Peste temperatura de 875°C și pînă la circa 890°C procesul de rupere a rețelei cristaline a caolinitului se continuă și simultan cu el cel de formare și cristalizare al aluminei și de formare a silicei amorfe, pe socoteala ionilor sau grupelor de ioni cu aluminiu, siliciu și oxigen eliberați din rețeaua aproape complet distrusă a caolinitului. Efectul acestor transformări este exoterm pe curba de analiză termodiferențială. Peste temperatura de circa 890°C efectul exoterm (c_5) devine foarte accentuat și atinge un maxim la o temperatură cuprinsă între 900 și peste 1 000°C, în funcție de viteza cu care s-a făcut încălzirea. Aceasta rezultă, atît din cercetările noastre, cît și din lucrarea lui C h. K i e f e r ([3] nr. 422, p. 340).

Afirmația făcută de mulți autori, printre care în ultima vreme (1956) de M. J. G é r a r d - H i r n e și M. J. M e n e r e t) ([4] p. 25), că este o transformare, care are loc la circa 975°C, credem că nu poate fi susținută. Singura temperatură care poate fi avută în vedere este cea la care începe transformarea și care este aproximativ aceeași — circa 875°C la orice viteză de încălzire.

Temperaturile la care are loc maximul și sfîrșitul efectului exoterm depinzînd de viteza de încălzire, nu marchează un stadiu de transformare perfect definit.

Transformarea c_5, cu efect exoterm, care începe la 875°C corespunde formării mullitului, ale cărui prime linii din spectrul de difracție electronică sînt vizibile abia pe produsele de încălzirea caolinitului peste 950°C. Acest fapt ca și faptul că liniile din spectrul de difracție electronică apar treptat și în totalitatea lor abia începînd de la 1 200°C ([1] p. 1 117), arată că mullitul se formează la început sub forma unor grupări cristaline așa de mici încît nu fac posibilă difracția electronică, iar pe măsura aranjării acestor grupări inițiale în edificii cristaline mai mari, difracția electronică are loc mai puternic și apar distinct toate liniile.

Procesul exoterm de formare a mullitului — din alumina și silicea eliberate din rețeaua caolinitului — este antagonist cu procesul endoterm de ruperea ultimelor legături din edificiul cristalin al caolinitului, fapt demonstrat prin dispariția în diagrama de difracție electronică a liniilor cu $2r = 11{,}75$ și 20,45.

În timpul măririi cristalelor de mullit în stare solidă prin gruparea particulelor cristaline inițial formate, are loc un proces endoterm corespunzător absorbției de energie necesară mobilizării și aranjării acestor

particule, însoțit de un proces exoterm corespunzător legării între ele a particulelor cristaline inițiale.

Avînd în vedere *viscozitatea stării solide*, dacă putem numi astfel rezistența mare care se opune deplasării *grupărilor cristaline inițiale* de mullit, fenomenul de creștere a cristalelor de mullit are probabil o rezultantă endotermă.

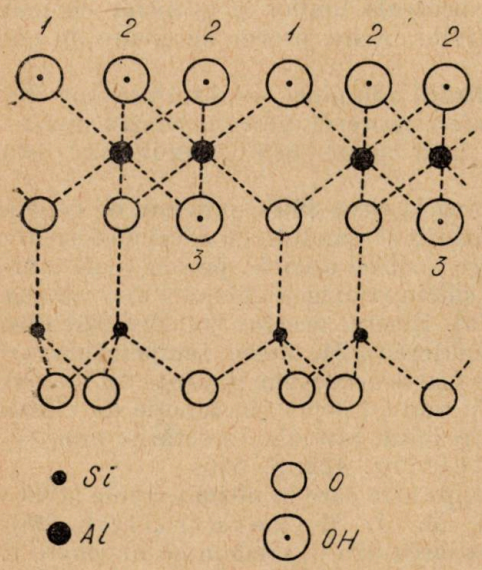


Fig. 7

Existența simultană a unor procese exoterme și endoterme în timpul formării mullitului și al creșterii cristalelor sale explică intervalul foarte restrîns în care efectul transformării mullitice este exoterm. Punctul notat cu $t_?$ pe diagramă (fig. 2) credem că marchează, fie accentuarea creșterii cristalelor de mullit, fie — mai probabil — o transformare parțială a silicei în tridimită.

Din cele ce preced rezultă, că formarea mullitului are loc la temperatura de 875°C, dar *viscozitatea stării solide* prelungește reacția pînă peste 1 100°C.

Totdeodată mai rezultă că, nu se poate vorbi de *un metacaolinit* și nici de amestec de silice și alumină, ci este vorba de prezența rețelei caolinitului pînă la sfîrșitul reacției de formare a mullitului, reacție care — prin încălzire foarte îndelungată — ar trebui să aibă loc total la temperatura de circa 875°C (± 5°C).

Trasarea unor diagrame termodiferențiale de transformare izotermă la 875°C în timp foarte îndelungat, poate aduce confirmarea acestei păreri.

Existența unui fenomen de rupere în etape, succesive și perfect definite, a rețelei caolinitului, arată că, după fiecare etapă există o altă formă de *caolinit* și ar trebui să distingem pe lîngă caolinitul normal și varietățile c_1, c_2, c_3, c_4 corespunzătoare etapelor respective de transformare.

Numai după transformările c_5 în care dispare total rețeaua caolinitului, ne găsim în prezența unui amestec de mullit, silice amorfă și γ-alumină, fără să mai fie prezentă rețeaua caolinitului. Necesitatea unei anumite cantități de energie pentru fiecare din transformările amintite, arată că, în fiecare stadiu ionii sînt legați între ei prin forțe perfect definite.

Vom examina schema rețelei caolinitului (fig. 7) în proiecție după (100) și vom încerca să interpretăm transformările c_1, c_2, c_3, c_4 și c_5 în raport cu poziția grupurilor OH.

— Grupurile OH din poziția 1 sînt cele mai slab legate și reprezintă 1/4 din totalul oxidrililor. Este de presupus că acești oxidrili se rup cei dintîi în transformarea c_1 și formează 1/4 din totalul *apei de calcinare* care se elimină.

Din studiul curbelor de deshidratare a caolinului ([1] p. 1 110) rezultă că pînă la temperatura la care se termină transformarea c_1 (475°C) se elimină exact 1/4 din apa care ia naștere în timpul calcinării.

— Grupurile OH din poziția 2 fiind și ele la marginea foițelor cristaline sînt mai puțin protejate decît cele din poziția 3, care sînt între tetraedrii silicei și octaedrii aluminei. Așa fiind ruperea oxidrililor din poziția 2 trebuie să corespundă transformării c_2, în care ar trebui să se elimine 1/2 din *apa de calcinare*, ceea ce corespunde rezultatelor din curbele de deshidratare.

— Grupurile OH din poziția 3 nu se pot rupe din rețea decît după deblocarea lor prin ruperea tetraedrilor silicei și octaedrilor aluminei. Tetraedrii silicei, mai slab legați, se desfac din rețea înaintea octaedrilor de alumină, ceea ce este confirmat și de diagramele de difracție electronică (fig. 1), din care rezultă apariția mai întîi a silicei amorfe în cantitate mare.

Credem că transformarea c_3 (630°C) marchează începutul formării silicei amorfe, iar transformarea c_4 (685°C) începutul formării γ - aluminei.

Transformarea c_3 se continuă după și simultan cu c_4 pînă la ruperea totală a rețelei caolinitului, adică simultan și cu transformarea exotermă c_5, corespunzătoare formării mullitului. Aria redusă a efectului exoterm se explică prin procesele endoterme simultane de rupere a rețelei caolinitului, inclusiv formarea și eliberarea apei din oxidrilii din poziția 3.

Formarea mullitului are loc în cea mai mare măsură în timpul efectului exoterm, care, dacă nu ar exista procesele endoterme simultane, ar trebui să se manifeste pînă se formează tot mullitul, adică pînă la circa 1 100°C.

B. TRANSFORMĂRILE CUARȚULUI

În lămurirea problemelor legate de transformările caolinitului am neglijat apariția pe diagrama din figura 2 a unor mici bucle cu caracter endoterm — notate cu litere q — și pe care le-am atribuit transformărilor cuarțului.

Pînă în momentul de față se cunosc următoarele varietăți polimorfe ale cuarțului :

— varietatea δ, stabilă sub — 183,5°C
— varietatea β, stabilă între — 183,5°C și 573°C
— varietatea α, stabilă între 573°C și 845°C
— varietatea γ, stabilă între 845°C și 870°C

Varietatea γ a fost pusă în evidență numai pe bază de proprietăți piezoelectrice.

Peste 870°C varietatea γ trece lent în α - *cristobalită metastabilă*, care se transformă parțial, chiar în timpul formării, în α - tridimită stabilă.

Faptul că am atribuit transformărilor cuarțului toate buclele notate cu q în diagrama din figura, 2, necesită demonstrarea experimentală a existenței acestor transformări și interpretarea lor.

În acest scop am urmărit efectul, unor proporții crescînde de cuarț fin măcinat adăugat caolinului de Zettlitz, asupra diagramelor termodiferențiale.

Am adăugat, în diferite proporții, caolinului, cuarț de Istria, provenit din măcinarea unui cristal transparent și incolor. Cuarțul a fost trecut prin sita cu ochiuri de 0,06 mm latură.

Diagramele din figurile 3, 4 și 5 reprezintă curbele obținute pentru adaose respectiv de 70, 80 și 95% cuarț în caolin. Cu aceste adaosuri de cuarț a fost posibil să confecționăm probe și să lucrăm întocmai ca și cu caolinul curat, realizînd aderența perfectă a materialului pe termocuple.

Scăzînd procentul de caolin sub 5% nu a mai fost posibil să modelăm probe pe cale umedă. Pentru a realiza un contact cît mai bun, între cuarțul fin măcinat, fără caolin, și sudurile termocuplelor, l-am bătut bine în jurul acestor suduri, într-un recipient cu diametrul interior de 10 mm și lungimea de 25 mm. Recipientul a fost confecționat din sticlă de cuarț.

Pe diagrama termodiferențială a cuarțului, trasată în aceste condiții, (fig. 6) se observă, că în intervalul de temperatură 20—890°C apar 10 bucle cu caracter endoterm, care trebuie să presupunem, că sînt corespunzătoare unor variații în stare de rotație sau de oscilație a nucleilor atomici incluși în rețeaua cristalină a cuarțului.

Se naște întrebarea dacă acestor variații proprii de nivele de energie ale cuarțului, le corespund variații în structura cristalină, sau variații ale altor proprietăți fizice?

Pentru variațiile notate $q_7\alpha$ și $q_{11}\gamma$ corespunzătoare respectiv transformării cuarțului β în cuarț α și transformării cuarțului α în cuarț γ, este dovedită schimbarea unor proprietăți fizice.

La trecerea cuarțului β în cuarț α variază parametrii rețelei și o dată cu ei simetria cristalină și dilatația.

La trecerea cuarțului α în cuarț γ se știe pînă în momentul de față, că dispar proprietățile piezoelectrice.

Variațiile notate cu q_2, q_3, q_4, q_5, q_8, q_9 și q_{10} am constatat, așa cum vom ilustra într-o notă următoare, că sînt corespunzătoare unor transformări cu variație de dilatație și deci care trebuie să corespundă și unor transformări în rețeaua cristalină.

Numai pentru transformarea q_6 nu avem încă dovezi concludente, că este corespunzătoare variației unor proprietăți fizice. Este greu însă să admitem că variația de energie care-i corespunde, ar putea fi datorită, la temperatura de 446°C, altei cauze decît unei schimbări în rețeaua cristalină.

Am notat transformările constatate începînd cu q_2, deoarece am rezervat notația $q_1\delta$ pentru transformarea cunoscută de la — 183,5°C.

Între temperatura de 890°C și cea de 1 000°C constatăm existența unei transformări, care apare, pe diagrama figurată (fig. 6), începînd de la temperatura de 895°C și a altei transformări începînd peste 958°C. Am notat aceste transformări respectiv cu *c.m.* și *t*, deoarece ele corespund respectiv începutului de trecerea cuarțului în *cristobalită* α *metastabilă* și începutului de trecerea acesteia în tridimită. Se vede, credem pentru prima dată, că este vorba de două transformări distincte, pe care le vom pune în evidență și pe altă cale într-o notă următoare.

Dacă *cristobalita* α *metastabilă* care se formează lent după 895°C are riguros aceeași structură cu cristobalita, care se formează după 1 470°C după cele constatate pînă acum, este pentru noi un semn de întrebare.

Faptul că atît cristobalita α cît și *cristobalita* α *metastabilă* trec între 250 și 300°C în cristobalită β, credem că nu constituie un argument suficient pentru identitatea acestor două varietăți de silice. Identitatea este posibilă, dar nu este încă dovedită.

Revenind la cuarț observăm că transformările q_2 și q_3 au loc în intervale de temperaturi corespunzătoare transformărilor cunoscute ale tridimitei γ în tridimită β, respectiv tridimitei β în tridimită α.

De asemenea observăm că transformarea q_4 are loc în intervalul de temperatură al transformării cunoscute a cristobalitei β în cristobalită α.

Variațiile de volum corespunzătoare transformărilor q_2, q_3, q_4 sînt total diferite de cele ale transformărilor corespunzătoare ale tridimitei, respectiv cristobalitei.

În rețelele cristaline ale cuarțului cristobalitei și tridimitei, grupurile tetraedrice (SiO_4) formează lanțuri ciclice hexagonale, indiferent de simetria rețelei.

Faptul că tridimita și cuarțul, respectiv cristobalita și cuarțul suferă transformările q_2 și q_3, respectiv q_4 la aceleași temperaturi, ar putea fi explicat fie considerînd, că aceste transformări sînt specifice legării în lanț ciclic hexagonal a tetraedrilor (SiO_4), fie admițînd că ele sînt specifice chiar tetraedrului (SiO_4), în care distanțele Si—O ar varia la temperaturile respective.

Dintre aceste două ipoteze credem că este de reținut numai prima. Ea poate explica diferențele foarte mari între variațiile de volum, în cazul transformării q_4 a cuarțului și al transformării corespunzătoare a cristobalitei. Aceeași ipoteză poate explica existența unui interval de temperatură de transformare, nu al unei transformări rapide cum ar trebui să fie în cazul variației distanței Si — O chiar în tetraedrul (SiO_4). Cele astăzi cunoscute cu privire la schimbările care intervin, în rețeaua cristalină la trecerea de la cristobalita β la cristobalita α sînt în perfectă concordanță cu ipoteza admisă.

Se naște întrebarea în ipoteza admisă, dacă cristobalita nu are și ea transformări corespunzătoare transformărilor q_2 și q_3 ca și tridimita și dacă la rîndul său tridimita nu are și ea o transformare corespunzătoare transformării q_4, care nu au fost încă semnalate?

Teoretic s-ar putea justifica, cum vom vedea, un răspuns pozitiv ca și unul negativ.

Se poate pune și întrebarea dacă nu cumva tuturor transformărilor cuarțului sau unora din ele, nu le corespund transformări echivalente pentru tridimită sau pentru cristobalită?

Răspunsul nu poate fi dat decît pe cale experimentală, dar dacă asimilăm tetraedrul (SiO_4) în rețeaua cristalină cu nucleii atomici într-o moleculă și dacă considerăm un lanț ciclic hexagonal de tetraedri (SiO_4) putem repeta raționamentul, care se face în domeniul spectroscopiei în infraroșu pentru a se preciza numărul de grade de libertate corepunzătoare unei deformări efective a moleculei (E. Fermi [5] p. 115).

Ajungem astfel la concluzia că sînt posibile maximum $3\ n - 6$ transformări, ceea ce pentru $n = 6$ în cazul legăturii ciclice hexagonale a tetraedrilor (SiO_4) reprezintă maximum 12 stări diferite de deformare, adică maximum 11 transformări.

Cu cît ciclul are o simetrie mai ridicată cu atît este mai probabilă micșorarea numărului de transformări prin coincidența între ele.

Dacă la transformările cunoscute și cele stabilite de noi pînă la temperatura de 1 000°C adăugăm și transformarea cristobalitică de la 1 470°C ajungem la un total de 14 transformări ceea ce este contrar celor ce preced, dacă admitem că toate transformările sînt datorite numai deformării ciclului de tetraedri asimilați cu nucleii atomilor, dacă însă admitem, cum este corect, că și raporturile între Si și O pot varia în tetraedrii, atunci transformările apar posibil mult mai numeroase. Raportat la formula globală n (SiO_2), pentru un ciclu hexagonal de tetraedrii, considerat independent, apar posibile maximum 48 deformări posibile, adică maximum 47 transformări pentru cuarț, cristobalită și tridimită. Numai determinări experimentale vor putea preciza situația. Transformările notate q_5, q_6 și q_{11} γ credem, că ar putea să fie atribuite deformării tetraedrului (SiO_4), deoarece par a corespunde unor variații extrem de mici, sau poate chiar nule de volum.

În ceea ce privește temperaturile la care au loc transformările, menționăm că, în figura 6, sînt date temperaturile găsite pentru cuarțul de Istria, care are 0,8 % impurități, așa încît este probabil că temperaturile sînt mai mici decît cele corespunzătoare cuarțului pur. Chiar lucrînd pe același cristal de cuarț am constatat că între două determinări termodiferențiale diferite pot exista diferențe, care pentru transformarea $q_7\alpha$ pot atinge 22°C $\pm$ 3°C.

Aceste diferențe pot fi determinate fie de viteza de încălzire, fie de faptul că în analiza termodiferențială un singur grăunte cu o incluziune străină, în imediata vecinătate a sudurii termocuplului, poate avea o influență foarte mare.

Menționăm încă o dată faptul că temperatura de transformare în stare solidă trebuie socotită cea la care începe transformarea și că prin încălzire îndelungată la acea temperatură este probabil că transformarea să aibă loc total, dovadă este micșorarea intervalului la viteze de încălzire mai mici.

Într-o altă lucrare vom prezenta rezultatele obținute pe altă cale în studiul transformărilor cuarțului, rezultate care confirmă pe cele din studiul de față.

Transformările amestecurilor de cuarț și caolin sînt redate în diagramele termodiferențiale din figurile, 3, 4 și 5.

Din examenul acestor diagrame rezultă că în amestec apar mult mai coborite atît punctele de transformare ale cuarțului cît și cele ale caolinitului.

Mai rezultă că prezența cuarțului în cantitate mare diminuează sau poate chiar acoperi, prin transformările sale endoterme, efectul exoterm datorit formării mullitului. Unele efecte endoterme datorite transformărilor cuarțului pot apărea mai accentuate la o proporție mai mare de caolin

(fig. 3 q_{10}; fig. 4, q_6), probabil datorită conductibilității termice mai mari în imediata vecinătate a termocuplului.

În ceea ce privește transformarea c_3 a caolinitului, se constată că ea coincide cu transformarea q_8 a cuarțului, ceea ce credem că poate fi interpretat în sensul că foița cu ochiuri hexagonale, formată din tetraedrii (SiO_4) în rețeaua caolinitului suferă aceleași transformări ca și cuarțul. Probabil și silicea *amorfă* ruptă din rețeaua caolinitului are încă ochiuri hexagonale formate din tetraedrii $(SiO)_4$ și se transformă similar.

Faptul că unele din transformările corespunzătoare cuarțului apar pe diagrama termodiferențială a caolinului de Zettlitz mult mai accentuate decît ar fi justificat de cele circa 2 % cuarț prezent în acest caolin, precum și faptul că unele temperaturi de transformare apar la temperaturi mai ridicate decît în amestecurile de cuarț și caolin, putem spune chiar la temperatura de transformare a cuarțului pur (fig. 2, q_7), ne face să ne întrebăm dacă transformările notate cu q pe diagrama caolinului de Zettlitz, nu aparțin transformării foiței cu ochiuri hexagonale formată de tetraedrii (SiO_4) în rețeaua caolinitului? Credem că este un punct de vedere verosimil, care ar trebui să fie verificat pe un caolinit pur.

Transformările noi semnalate trebuie să fie considerate de „ordinul al doilea" ca și cele corespunzătoare varietăților γ și δ ale cuarțului.

CONCLUZII

Din cele expuse rezultă că unul dintre cele „mai bine studiate minerale din scoarța terestră" ([6], p. 251), cuarțul, prezintă transformări care nu au fost cunoscute pînă acum.

Studiul altor minerale va aduce probabil rezultate tot așa de interesante.

Analiza termodiferențială poate fi perfecționată și interpretată mai adînc cu posibilitatea de a aduce contribuții comparabile cu ale spectroscopiei în infraroșu, în studiul materiei în genere.

Din această adîncire pot rezulta, între alte concluzii de ordin practic și metode exacte de dozare a constituienților mineralogici ai rocilor și deci de calcul al compoziției chimice.

Problema practică a analizei exacte pe cale termodiferențială a rocilor argiloase ne-a condus la contribuțiile de față, privitoare la transformările pe care le sufere la încălzire caolinitul și cuarțul.

În notele care vor urma vom examina pe aceeași cale alte minerale, amestecuri de minerale, roci și substanțe chimice, iar în unele cazuri vom prezenta și verificări obținute cu alte metode de cercetare.

Laboratorul de zăcăminte miniere și materiale auxiliare al Institutului politehnic din București.
Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

К ТЕРМИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ МИНЕРАЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

I. ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАОЛИНИТА И КВАРЦА ПРИ НАГРЕВАНИИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Рассматриваются термодифференциальные диаграммы каолина из Цеттлица и кварца из Истрии (в Добрудже).

При рассмотрении диаграммы каолина можно установить последовательные и совершенно определенные этапы превращения каолина, который переходит последовательно при нагреве из природной формы в разновидности c_1 и c_2, соответствующие отрыву из кристаллической решетки гидроксилов, которые находятся в положении 1 соответственно в положении 2 (рис. 7), и удалению некоторого количества воды, образовавшейся за счет этих гидроксилов. Образовавшаяся таким образом вода, названа авторами «водой прокаливания», по аналогии с пирогенетической водой, которая получается при пирогенизации угля.

Надо считать это обозначение необходимым для отличия от воды, связанной в виде групп H_2O в кристаллической решетке (как это имеет место в хризотиле), для которой имеется наименование «конституативная вода».

Кроме разновидностей каолина c_1 и c_2 можно еще говорить о разновидности c_3, которая образуется при отрыве от кристаллической решетки первых групп $[SiO_4]$, и о разновидности c_4, которая появляется при образовании γ глинозема.

Разновидность c_3 характеризуется содержанием групп $[SiO_4]$, которое меняется в зависимости от температуры и существует совместно с свободным аморфным кремнеземом. Авторы считают, что в аморфном кремнеземе группы $[SiO_4]$ соединены в гексагональные циклы, являющиеся уцелевшими остатками гексагональных колец из каолиновой решетки, и что эти кольца претерпевают превращения, аналогичные тем, которые имеют место при превращении кварца в «метастабильный α-кристобалит», затем в α-тридимит. Авторы считают, что идентичность метастабильного α-кристобалита и α-кристобалита, образующегося при температурах выше 1 470°, еще не доказана.

Разновидность c_4 характеризуется непостоянством содержания как кремнозема, так и глинозема и групп [OH], представляя собой последнюю неустойчивую форму исчезающего каолина, которая существует вместе со свободным кремнеземом, γ-глиноземом и образующимся муллитом.

Что касается кварца, то авторы указывают, что он претерпевает еще 8 превращений, помимо известных до настоящего времени.

Фигуративные точки отмечены на диаграммах таблицы I, буквой q, с цифровыми индексами, для неизвестных до сих пор превращений, а

для известных уже превращений цифровыми индексами буквами α или γ соответственно разновидности, в которую переходит кварц при своем превращении.

Надо упомянуть, что новые превращения были установлены также и другим путем, и что результаты будут даны в последующем сообщении.

Указывается также на то, что некоторые из превращений кварца имеют место при тех же температурах, при которых происходит превращение тридимита и кристобалита, что объясняется соединением груп $[SiO_4]$ в гегксагональные кольца во всех формах кремнозема и в некоторых силикатах. Авторы считают, что хорошо отмеченное существование большинства превращений кварца на диаграмме цетлицкого каолина объясняется не присутствием около 2% свободного кварца в этом каолине, а присутствием слоев группировок $[SiO_4]$, связанных в гексагональные ячейки в решетке каолина.

Отмечается широка возможности, предоставляемые более глубоким толкеванием термодифференциальных диаграмм для растировки превращений материи и сообщается о других работах в этой области, находящихся в стадии редактирования.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THERMIQUE DES MINÉRAUX DES ROCHES

I. ANALYSE THERMODIFFÉRENTIELLE DES TRANSFORMATIONS DE LA KAOLINITE ET DU QUARTZ PENDANT LE CHAUFFAGE

(RÉSUMÉ)

On a étudié les diagrammes thermiques différentiels du kaolin de Zettlitz et du quartz de Histria (Dobrogea).

L'étude du diagramme du kaolin permet de déduire la transformation, par étapes successives et parfaitement déterminées de la kaolinite. Celle-ci passe successivement, par chauffage, de la forme naturelle aux variétés c_1 et c_2, qui correspondent au détachement du réseau des hydroxyles de la position 1, respectivement de la position 2 (fig. 7) ainsi qu'à l'élimination de la quantité d'eau formée par ces hydroxyles. L'eau formée par cette voie est dénommée par les auteurs «eau de calcination», par analogie avec l'eau de pyrogénation, qui résulte de la pyrogénation du charbon.

On considère que cette dénomination est nécessaire pour éviter toute confusion avec l'eau liée sous la forme de groupes $[H_2O]$ dans le réseau cristallin, ainsi qu'il en est pour le chrysotile, pour lequel il faut réserver la dénomination «d'eau de constitution».

En dehors des variétés de kaolin c_1 et c_2, on peut mentionner la variété c_3 qui apparaît en même temps que se produit le détachement du réseau, des premiers groupes $[SiO_4]$ et la variété c_4 qui apparaît en même temps que le début de la formation de la γ-alumine.

Il en résulte que la variété c_3 a une teneur de groupes (SiO_4) variable avec la température et qu'elle coexiste avec la silice libre à l'état amorphe. Les auteurs considèrent que, dans la silice amorphe, les groupes (SiO_4) sont liés dans des cycles hexagonaux, qui représentent des fragments des cycles hexagonaux du réseau de la kaolinite et que ces cycles subissent probablement des transformations analogues à celles qui ont lieu à la transformation du quartz en «cristobalite α métastable» et de celle-ci, en tridymite α. Les auteurs considèrent que l'identité entre la «cristrobalite α métastable» et la cristobalite α, formée au dessus de 1 470°C, n'est pas encore prouvée.

Pour la variété de kaolin c_4, il résulte qu'elle n'a une teneur constante ni en silice, ni en alumine et non plus en groupes (OH), étant la dernière forme instable de la kaolinite en voie de disparition, qui coexiste avec la silice libre, la γ - alumine et la mullite qui se forment.

En ce qui concerne le quartz, les auteurs indiquent qu'il a encore 8 transformations, outre celles qui ont été connues jusqu'à présent.

Les points de transformation sont marqués, dans les diagrammes de la planche I, par la lettre *q* suivie d'un chiffre, pour les transformations qui n'ont pas été connues jusqu'à présent, et pour celles qui sont connues actuellement, aussi par les lettres α ou γ, qui correspondent respectivement à la variété dans laquelle le quartz passe par cette transformation.

On mentionne que les transformations nouvellement établies ont également été trouvées par d'autres voies et que les résultats seront présentés dans une Note à venir.

On indique que certaines des transformations du quartz ont lieu aux mêmes températures auxquelles ont lieu les transformations de la tridymite et de la cristobalite, ce qui s'explique par la liaison en cycles hexagonaux des groupes [SiO_4] dans toutes les formes de silice et dans certains silicates. On considère que la présence bien marquée de la majorité des transformations du quartz dans le diagramme du kaolin de Zettlitz n'est pas justifiée par les environ 2 % de quartz libre dans ce kaolin, mais bien par la présence des feuillets de groupes [SiO_4], liés en mailles hexagonales dans le réseau de la kaolinite.

On remarque les très grandes possibilités qu'offre une interprétation plus approfondie des diagrammes thermiques différentiels pour déchiffrer les transformations de la matière ; on annonce d'autres travaux dans ce domaine, actuellement en cours de rédaction.

BIBLIOGRAFIE

1. W. Eitel, *The Physical Chemistry of the Silicates*. The University of Chicago Press, Chicago-Illinois, 1952.
2. F. H. Norton, *Refractories*. Mc Graw-Hill Book Company, New York — Londra, 1942.
3. Ch. Kiefer, *Stabilité et classification des minéraux*. Revue des matériaux de construction et de travaux publics (édition C), 1950, nr. 422, p. 335—341 ; nr. 423,

p. 358—363; nr. 424, p. 19—23; nr. 425, p. 53—58; nr. 426, p. 84—86; nr. 427, p. 109—114; nr. 428, p. 141—146; nr. 429, p. 191—194; nr. 430, p. 225—232; 1951, nr. 431—432, p. 258—268.

4. M. J. Gérard-Hirne et M. J. Méneret, *Les réactions thermiques à haute température des kaolins et argiles kaolinitiques.* Bulletin de la Société Française de Céramique, 1956, nr. 30.
5. E. Fermi, *Molecole e cristalli.* Nicola Zanichelli editore, Bologna, 1934, t. XII.
6. A. G. Betehtin, *Curs de mineralogie.* Ed. tehnică, București, 1953.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1–2, 1957

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

STUDIUL TERMODINAMIC AL ACŢIUNII REACTIVILOR ÎN FLOTAŢIA MINEREURILOR

DE

LUIGI DOBRESCU

Cercetările teoretice şi practice au dovedit importanţa covîrşitoare pe care o au fenomenele superficiale în flotaţie (acţiunile reciproce ale reactivilor cu suprafeţele mineralelor, reacţiile chimice, adsorbţia, modificarea tensiunilor superficiale etc.).

Modificarea tensiunii superficiale a mineralelor sub acţiunea reactivilor se datoreşte, aşa cum a dovedit P. A. Rebinder [1], formării unui compus superficial cu proprietăţi diferite şi cu altă energie superficială.

Pentru a avea o imagine reală a întregului proces de flotaţie este necesar să se ţină seama atît de fenomenele mecanice (variaţia mărimii suprafeţelor) cît şi de fenomenele chimice care duc la modificarea suprafeţelor.

Se ştie [2] că tensiunea superficială σ nu reprezintă energia totală a suprafeţei, ci este numai lucrul util maxim cheltuit pentru formarea unei unităţi de suprafaţă (de obicei 1 cm^2) şi este egală cu variaţia potenţialului izobar-izoterm în acest proces mecanic. Cînd se formează o suprafaţă egală cu $\Delta\omega$ variaţia energiei superficiale este

$$\Delta Z = \sigma \, \Delta \, \omega \, . \tag{1}$$

Entropia acestui fenomen mecanic se poate determina uşor dacă se ţine seama că pentru orice proces variaţia entropiei este

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_p , \tag{2}$$

în care $\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}$ este derivata parţială a potenţialului izobar în raport cu temperatura.

Dacă se neglijează variația suprafeței în funcție de temperatură, variația entropiei în cazul formării unei noi suprafețe este egală cu

$$\Delta S = - \Delta \omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p . \tag{3}$$

Variația entalpiei procesului, ΔH, se poate determina ținîndu-se seama de relația

$$\Delta H = \Delta Z - T \Delta S. \tag{4}$$

Variația entalpiei în cazul formării suprafeței $\Delta\omega$ va fi deci

$$\Delta H = \Delta\omega \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right]. \tag{5}$$

Deoarece tensiunea superficială scade o dată cu creșterea temperaturii, înseamnă că $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ deci $\Delta S > 0$, adică formarea unei noi suprafețe este însoțită de o adsorbție de căldură.

În cazul cînd o dată cu formarea suprafețelor au loc și fenomene chimice superficiale trebuie să se țină seama și de variația energiei datorită acestor fenomene.

Creșterea suprafețelor substanțelor poate influența puternic starea de echilibru a reacțiilor chimice la care participă substanța.

Fenomenele superficiale în care au loc atît reacții chimice cît și fenomene mecanice (de variație a mărimii suprafețelor) pot fi reprezentate prin relațiile

$$\Delta Z_{\text{real}} = \Delta Z_s + \Delta Z_{\text{int}}, \tag{6}$$

$$\Delta S_{\text{real}} = \Delta S_s + \Delta S_{\text{int}}, \tag{7}$$

$$\Delta H_{\text{real}} = \Delta H_s + \Delta H_{\text{int}}, \tag{8}$$

în care ΔZ_{real} ΔS_{real} ΔH_{real} sînt variațiile reale ale potențialului izobar, entropiei și entalpiei; ΔZ_s, ΔS_s și ΔH_s variațiile acelorași funcții termodinamice datorită fenomenelor chimice superficiale; ΔZ_{int}, ΔS_{int}, ΔH_{int} sînt variațiile potențialului izobar, a entropiei și entalpiei datorită modificării mărimii suprafeței (valori date de relațiile 1,3, 5).

Pentru ca un fenomen să se producă spontan trebuie ca

$$\Delta Z_{\text{real}} \leqslant 0. \tag{9}$$

La temperaturi joase sau moderate, fenomenul superficial se produce spontan, conform principiului lui Berthelot [3] și cînd este îndeplinită condiția

$$\Delta H_{\text{real}} \leqslant 0. \tag{10}$$

Condițiile de echilibru sînt

$$\Delta Z_{\text{real}} = 0, \tag{11}$$

respectiv

$$\Delta H_{\text{real}} = 0, \tag{12}$$

Dintre fenomenele superficiale mai importante care au loc în flotație citățm :

a) Formarea spumei,

b) Acțiunea reciprocă a reactivilor de flotație cu suprafețele mineralelor,

c) Udarea mineralelor,

d) Adeziunea particulelor minerale la bulele de aer formate în tulbureală.

Formarea spumelor este un fenomen capilar întîlnit și în alte procese în afară de flotație, a cărui explicare este astăzi binecunoscută.

Celelalte trei fenomene, care sînt și cele mai importante pentru flotație, aureținut atenția multor cercetători în acest domeniu, deoarece ele sînt legate direct de natura mineralului care flotează.

Majoritatea studiilor executate pînă în prezent au urmărit să lămurească cît mai complet fiecare dintre aceste fenomene în mod separat.

În lumina actualelor cunoștințe despre flotație este clar că studierea separată a acestor fenomene nu este indicată, căci deși la prima vedere ele par distincte, în esență sînt strîns legate între ele influențîndu-se reciproc.

Udabilitatea mineralelor este o proprietate a suprafeței care este direct influențată de prezența reactivilor în apă. Astăzi este bine cunoscut că prin fixarea reactivilor la suprafața mineralului, udabilitatea poate fi complet modificată. Pe de altă parte udabilitatea mineralelor influențează direct adeziunea particulelor la bulele de aer.

În prezent se admite unanim că adeziunea particulelor minerale la bulele de aer este o consecință a acțiunii forțelor de atracție de la suprafețele lor și că aceste forțe cresc prin adăugarea colectorilor, ca o urmare a formării stratelor hidrofobe la suprafața mineralului prin acțiunile reciproce care au loc.

Mai puțin cunoscută este natura forțelor de acțiune reciprocă a reactivilor de flotație cu suprafețele mineralelor. După concepția unor cercetători, fixarea reactivilor la suprafețele mineralelor se produce prin reacții chimice între ionii reactivului și ai mineralului dizolvat în apă și fixarea produselor insolubile formate pe muchiile și colțurile mineralelor.

Alți cercetători consideră că fixarea reactivilor se produce prin fenomene fizice de adsorbție.

Atît prima cît și a doua teorie sînt unilaterale întrucît ele pun o barieră între fenomenele chimice și cele de adsorbție opunîndu-le una alteia, ceea ce nu corespunde actualelor cunoștințe despre natura legăturilor atomo-moleculare.

Teoria cea mai justă a fixării reactivilor la suprafețele mineralelor este aceea în care se înlătură opunerea greșită a adsorbției și reacțiilor chimice în procesul de flotație și se consideră că fenomenele de adsorbție reprezintă în multe cazuri, primul stadiu al unei reacții chimice.

O problemă importantă care n-a fost complet rezolvată pînă în prezent este stabilirea unei legături directe între modul cum acționează reactivii cu suprafețele mineralelor și mecanismul de adeziune a particulelor la bulele de aer.

În lucrarea de față se studiază pe baze termodinamice modul cum acționează reactivii cu suprafețele mineralelor, influența pe care o au reactivii asupra udării, precum și legătura dintre modul cum se fixează reactivii la suprafețele mineralelor și mecanismul formării complexului mineral—aer.

1. Acțiunea reciprocă a reactivilor cu suprafețele mineralelor

Experimental s-a dovedit că prin scufundarea mineralelor în soluții apoase de reactivi de flotație se produce de cele mai multe ori o reducere bruscă a concentrației acestora în faza lichidă, fapt care dovedește trecerea unei părți de reactivi din soluție pe suprafața particulelor minerale.

Acțiunea reciprocă dintre reactivii de flotație și suprafața mineralului este foarte complexă. Cercetările efectuate [4] au dus la concluzia că reactivii de flotație se fixează pe suprafața mineralelor sub formă de :

— pelicule
— compuși superficiali
— concentrații în stratul dublu electric.

Aceste forme nu sînt separate prin limite nete căci prin modificarea condițiilor de lucru se poate trece de la una la alta.

Indiferent care ar fi forma de fixare a reactivilor pe suprafața mineralelor, rezultatul este că tensiunea superficială a mineralelor se modifică, ca urmare a acestei fixări.

Dacă se ține seama de toate fenomenele care au loc (adsorbție, chemosorbție, modificarea suprafețelor etc.), variațiile energiei libere (ΔZ_{real}) și a entalpiei (ΔH_{real}) procesului de fixare a reactivilor pe suprafețele mineralelor pot fi exprimate prin relațiile

$$\Delta Z_{\text{real}} = \sigma_{SRA} - \sigma_{SA} + \Delta Z_r \leqslant 0 \text{ cal/cm}^2\text{*}), \tag{13}$$

$$-\Delta H_{\text{real}} = Q_{\text{real}} = \sigma_{SA} - \sigma_{SRA} - T\frac{\partial(\sigma_{SA} - \sigma_{SRA})}{\partial T} - Q_r \geqslant 0, \tag{14}$$

în care

σ_{SRA} = tensiunea superficială la suprafața mineral-aer după tratarea cu reactivi (dine/cm),
σ_{SA} = tensiunea superficială la suprafața mineral-aer înainte de tratarea cu reactivi (dine/cm),
Q_{real} = căldura reală de reacție (cal/cm),
ΔZ_r = variația energiei libere a reacției de suprafață (cal/cm²);
Q_r = căldura reacției de suprafață care este egală cu $-\Delta H_r$ (variația entalpiei aceleiași reacții) (cal/cm²).

Pentru flotație o importanță mare o au reacțiile superficiale produse între soluțiile de reactivi și suprafețele mineralelor udate (care se găsesc

*) Toate relațiile termodinamice care urmează sînt date în cal/cm² sau cal/m².

în apă). În acest caz variația energiei libere reale ($\Delta Z'_{real}$) și căldura reală (Q'_{real}) a reacției superficiale sînt egale cu

$$\Delta Z'_{real} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} + \Delta Z_r \leqslant 0, \quad (15)$$

$$Q'_{real} = -\Delta H_{real} = \sigma_{SL} - \sigma_{SRL} - T\frac{\partial(\sigma_{SL} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_r \geqslant 0, \quad (16)$$

în care σ_{SL} și σ_{SRL} reprezintă tensiunile superficiale la suprafața mineral-apă, înainte și după tratarea cu reactivi.

În relațiile (15) și (16) s-au neglijat variațiile energiei libere și a entalpiei reacțiilor de hidratare, deoarece în mod obișnuit au valori mult mai mici decît ceilalți termeni.

Variația energiei libere a reacției de suprafață (ΔZ_r) poate fi exprimată în funcție de numărul de moli de substanță adsorbită pe cm^2 de suprafață a mineralului (Γ_i) și de variațiile potențialelor chimice $\Delta\mu$ respective

$$\Delta Z_r = \Sigma\Gamma_i \, \Delta\mu_i. \quad (17)$$

Ținînd seama de această valoare a lui ΔZ_r, ecuația (15) poate fi scrisă sub forma

$$\Delta Z'_{real} = \sigma_{RSL} - \sigma_{SL} + \Sigma\Gamma_i \, \Delta\mu_i \leqslant 0. \quad (18)$$

De unde rezultă că

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Sigma\Gamma_i \, \Delta\mu_i. \quad (19)$$

Ecuația se extinde la toți componenții care participă la sistem, inclusiv mineralul [5].

Deoarece ionii sînt adsorbiți preferențial, este de dorit ca să se considere atît ionii cît și moleculele neutre drept componenți ai sistemului. Numărul de componenți independenți este întotdeauna mai mic ca numărul total de specii de ioni prezenți în sistem deoarece se pot găsi una sau mai multe relații care permit reducerea numărului de componenți.

În cazul folosirii reactivilor colectori apolari cu molecule de tip X care formează pelicule superficiale lichide ecuația (19) capătă forma

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_X \Delta\mu_X. \quad (20)$$

Cînd colectorul este un electrolit de tipul $A^+ \; B^-$ care poate da compuși superficiali la suprafața mineralelor ecuația (19) devine

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_{B^-}\Delta\mu_{B^-} - \Gamma_{A^+} \, \Delta\mu_{A^+}. \quad (21)$$

În cazul colectorilor anionici termenul $\Gamma_{A^+}\Delta\mu_{A^+}$ poate fi neglijat, deoarece cantitatea de cation adsorbită Γ_{A^+} este foarte mică sau pentru că $\Delta\mu_{A^+}$ este foarte mic, concentrația soluției în cationul respectiv fiind mare. În cazul colectorilor cationici termenul $\Gamma_{B^-} \; \Delta\mu_{B^-}$ este neglijabil.

Deoarece colectorul este adsorbit de mineral, Γ_X sau Γ_{B^-} (respectiv Γ_{A^+}) sînt pozitive. Din ecuațiile (20) și (21) rezultă că prin tratare cu colectori valoarea lui σ_{SL} scade.

În cazul colectorilor care formează pelicule solide la suprafața mineralului prin reacții de schimb, sistemul este mai complicat.

Să presupunem un sistem format dintr-un mineral M^+A^-, un colector anionic B^+X^-, o sare B^+C^- și o peliculă M^+X^-. Deoarece M^+X^- este puțin solubil iar adaosul de sare este mare, adaosul de B^+X^- nu schimbă potențialul cationului B ($\Delta\mu_{B^+} = 0$), putem scrie că

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_{M^+}\Delta\mu_{M^+} - \Gamma_{A^-}\Delta\mu_{A^-} - \Gamma_{X^-}\Delta\mu_{X^-}. \quad (22)$$

Dacă M^+A^- și M^+X^- sînt prezente ca faze solide înseamnă că produsul lor de solubilitate este constant iar

$$\Delta\mu_{A^-} = -\Delta\mu_{M^+} = \Delta\mu_{X^-}. \quad (23)$$

În acest caz expresia (19) poate fi scrisă sub forma

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant (\Gamma_{M^+} - \Gamma_{A^-} - \Gamma_{X^-})\,\Delta\mu_{X^-}. \quad (24)$$

Punînd condiția că între ionii adsorbiți la suprafața mineralului și cei care trec în soluție trebuie să existe un echilibru (principiul neutralității suprafeței) se vede ușor că ecuația (25) este echivalentă cu

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant (\Gamma_{C^-} - \Gamma_{B^+})\,\Delta\mu_{X^-}. \quad (25)$$

Din ecuația (25) rezultă că dacă adsorbția lui X^- este influențată puternic de reacția de schimb care are loc între ionii suprafeței mineralului și C^-, iar adsorbția lui B^+ este neglijabilă, Γ_{C^-} va avea valori pozitive atîta timp cît reacția de schimb nu este terminată. În acest caz, tensiunea superficială σ_{SL} crește cu adaosul de colector.

Dacă se adsorb în special molecule de B^+X^- și adsorbția lui B este mică, rezultă că tensiunea superficială σ_{SL} scade prin adaos de colector. La aceleași rezultate se ajunge dacă se ia în considerare un colector cationic.

În cazul activanților de tipul Y^+D^-, care nu reacționează cu colectorul se poate scrie următoarea relație

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_{Y^+}\Delta\mu_{Y^+} - \Gamma_{D^-}\Delta\mu_{D^-}. \quad (26)$$

Dacă se neglijează adsorbția anionului, sau concentrația inițială a anionului este mare, astfel că adsorbția nu produce un schimb substanțial al potențialului chimic ($\Delta\mu_{D^-} = 0$) ecuația (26) poate fi pusă sub forma

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_{Y^+}\Delta\mu_{Y^+}. \quad (27)$$

Din această relație rezultă că prin adaos de activanți, care nu reacționează cu colectorul, σ_{SL} scade.

Dacă activantul reacționează cu colectorul, dînd precipitate de tip X^-Y^+ care sînt adsorbite sub formă de pelicule solide, ecuația care indică mersul procesului este

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\Gamma_{Y^+}\Delta\mu_{Y^+} - \Gamma_{D^-}\Delta\mu_{D^-} - \Gamma_{X^-}\Delta\mu_{X^-}. \quad (28)$$

Precipitatul format fiind insolubil înseamnă că pentru a avea un echilibru între soluție și precipitat trebuie ca

$$\Delta\mu_{Y^+} = -\Delta\mu_{X^-}. \quad (29)$$

Dacă admitem că $\Gamma_{D^-} \cong 0$ sau $\Delta\mu_{D^-} \cong 0$ ecuația (29) devine

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -(\Gamma_{Y^+} - \Gamma_{X^-})\,\Delta\mu_{Y^+}. \qquad (30)$$

Dacă precipitatul format este de tipul $Y^{n+}X_n^-$ în care n este numărul de echivalenți între activant și colector formula (29) devine

$$\Delta\sigma_{SL} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} \leqslant -\left(\Gamma_{Y^{n+}} - \frac{1}{n}\Gamma_{X^-}\right)\Delta\mu_{Y^{n+}}. \qquad (31)$$

Din ecuația (31) rezultă că dacă numărul de echivalenți de colector adsorbit, este mai mic decît acela al activanților, tensiunea superficială σ_{SL} scade. În caz contrar σ_{SL} poate crește. Urmează de aici că la folosirea reactivilor activanți trebuie să se țină seama și de raportul dintre moleculele de activant și colector.

În cazul depresanților, problema este asemănătoare. Unii electroliți acționează prin înlocuirea colectorului așa cum rezultă din ecuația (26). Dacă depresantul acționează asupra activantului, dizolvînd compusul format de acesta pe suprafața mineralului, efectul depresantului poate fi determinat cu o ecuație analogă cu (27) în care însă $\Delta\mu_{Y^+}$ are valori negative.

Din ecuațiile deduse rezultă clar că prin acțiunea reciprocă dintre reactiv și suprafața mineralului, tensiunea superficială a acestuia suferă modificări esențiale ceea ce are un efect hotărîtor asupra flotației.

Trebuie să menționăm că în relațiile deduse am neglijat potențialul chimic al apei.

Această aproximare care este obișnuită în reacțiile eterogene care se produc între substanțe solide și soluțiile apoase de reactivi nu influențează deducțiile făcute.

2 Udarea suprafețelor mineralelor

Felul diferit în care se comportă mineralele în flotație depinde de modul cum aderă apa la suprafața lor. O picătură de apă fiind așezată pe suprafața unui mineral va avea tendința fie de a uda această suprafață, în care caz se va întinde pe ea, fie de a nu uda suprafața, în care caz picătura se va strînge căpătînd o formă sferică.

Studiile executate și practica au arătat că mineralele care se udă greu plutesc ușor, în timp ce mineralele ușor udabile plutesc greu.

Udarea mineralelor este direct influențată de polaritatea și structura cristalină a suprafeței acestora. Majoritatea mineralelor ce se supun la flotație au cristalele constituite din rețele corespunzătoare unor legături nepolare ceea ce face ca ele să fie greu sau de loc solubile în apă și implicit neionizabile. Sînt totuși excepții cum ar fi de exemplu barita, fluorina, calcita etc., care deși greu solubile în apă sînt totuși ionizabile. Încercările făcute au arătat că este posibilă flotația mineralelor de tip polar, foarte solubile (de ex. Na Cl) dacă se lucrează în soluțiile lor saturate.

Printre mineralele greu solubile în apă sînt o serie care pot da ioni prin hidroliză.

Acesta este cazul mineralelor care posedă o rețea de ioni de tipul silicaților. Astfel feldspații ($K_2 Al_2 O_3 6SiO_3$) pot da hidrații :

$$KOH,\ Al(OH)_3,\ H_2SiO_3 \quad \text{etc.} \qquad (32)$$

Celelalte minerale insolubile cum ar fi metalele prețioase, metalele grele, sulfurile, seleniurile și telururile metalelor grele, sînt complet neionizabile atunci cînd sînt perfect curate și nealterate. Imediat ce aceste minerale se alterează, fie chiar superficial se produce la suprafața lor un strat de substanță ionizabilă mai mult sau mai puțin solubilă în apă. Această alterare a suprafeței are o importanță mare asupra fixării reactivilor la suprafața mineralelor și implicit asupra flotabilității lor.

Udarea poate fi o consecință a adsorbției fizice a moleculelor de apă la suprafața mineralului sau a unei reacții chimice.

Modul cum se produce udarea (hidratarea) suprafeței, depinde de natura mineralului.

În cazul mineralelor polare (de ex. fluorina) există un schimb constant între ionii celor două faze (în exemplul considerat ionii de Ca sau F). Ionii din faza lichidă transportă continuu la suprafața mineralului o cantitate oarecare de apă aderentă care produce hidratarea suprafeței.

Un alt mod de hidratare a suprafeței în cazul acestor minerale este acela al adsorbției fizice a moleculelor de apă și formarea unui strat tranzițional între cristal și soluția care cimentează apoi o cantitate mai mare de apă la suprafața mineralului.

Hidratarea minereurilor neionizabile de tipul silicaților se datorește probabil fenomenelor de adsorbție fizică și a celor de hidroliză.

În ceea ce privește celelalte minerale neionizabile, udarea se produce în măsură redusă, numai datorită adsorbției fizice a apei.

Reacțiile chimice care au loc între apă și suprafețele mineralelor sînt în general de mică importanță. Aceste reacții superficiale se produc în cazul mineralelor ionizabile sau a celora superficial alterate. Compușii superficiali formați sînt de tipul hidraților.

O importanță mult mai mare în udare o are adsorbția apei la suprafața mineralelor. Prin adsorbție, la suprafața mineralului se formează o peliculă lichidă (un strat hidrat) care are proprietăți diferite de ale apei. Această peliculă poate fi considerată ca o fază de suprafață care ocupă volumul dintre suprafața mineralului și a apei.

Grosimea stratului hidrat nu este constantă, în general însă se admite că este mai mare decît aceea corespunzătoare unui strat compact monomolecular.

Adsorbția moleculelor de lichid la suprafața solidelor și formarea peliculelor respective se produce, ca oricare alt fenomen de adsorbție cu degajare de căldură. Căldura dezvoltată cînd suprafața unui solid este pusă în contact cu un lichid se numește căldură de udare. Din cauza cantității foarte mici de lichid afectată de forțele interfazice de udare, căldura de udare pe centimetru pătrat de suprafață este foarte mică (10^{-3} — 10^{-5} cal/cm). În cazul materialelor cu suprafață specifică mare, efectul termic poate fi considerabil. Mărimea acestui efect depinde de natura solidului și a lichidului și de suprafața de contact.

Udarea naturală a suprafețelor poate fi modificată apreciabil în urma adsorbției gazelor, datorită îndepărtării moleculelor de apă și înlocuirii lor cu moleculele de gaz.

O influență mare asupra udării o au electroliții (reactivii modificatori) și reactivii heteropolari (colectorii). Adsorbția ionilor de electroliți la suprafață face să crească potențialul electrostatic al suprafeței și o dată cu acesta sporirea stratului difuz de ioni (stratul dublu electric) ceea ce are ca urmare o îngroșare a stratului hidrat.

Moleculele de colectori fixate orientat pe suprafața mineralelor (cu grupele nepolare spre apă) fac ca potențialul electrocinetic al suprafeței să scadă simțitor, ceea ce aduce după sine hidrofobizarea suprafeței. Cu cît colectorul va acoperi mai complet suprafața, cu atît hidratarea va fi mai slabă.

Lucrările lui P. A. Rebinder [6] au dovedit încă din 1933 că prin acțiunea reactivilor, tensiunile superficiale ale suprafețelor mineralelor suferă modificări importante, ceea ce are ca efect modificarea unora din proprietățile superficiale ale acestor suprafețe și în special a udabilității lor.

Udarea mineralelor este proprietatea lor cea mai importantă pentru flotație ea putînd fi luată ca criteriu pentru măsurarea flotabilității.

În mod obișnuit udabilitatea corpurilor se măsoară prin valoarea unghiului de contact θ dat de relația

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SA} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LA}}. \qquad (33)$$

Prin adăugare de reactivi, valoarea cos θ a substanței solide inițiale poate fi modificată și o dată cu aceasta udabilitatea sa.

Unghiul de contact caracterizează natura moleculară a suprafeței solide, datorită diferenței dintre energiile superficiale libere pe limitele de despărțire între fazele de flotație. Datorită acestui fapt este posibil să se aprecieze flotabilitatea mineralelor și influența reactivilor asupra flotabilității prin studierea izotermelor de udare.

Valoarea unghiului de contact permite să se caracterizeze cu suficientă precizie udarea suprafețelor mari și netede. În cazul pulberilor sau a suprafețelor poroase unghiul de contact nu poate servi drept caracteristică suficientă pentru măsurarea udabilității.

Un criteriu mai precis pentru măsurarea udabilității și implicit a flotabilității (naturale sau cîștigate) a materialelor fin măcinate îl constituie valoarea căldurii de udare. Cu cît corpul se udă mai bine cu atît efectul termic este mai mare ; cu cît căldura de udare este mai mare cu atît suprafața este mai liofilă [7].

Experimental se determină căldura de udare degajată de 1 g de solid care se udă cu o cantitate suficientă de lichid, așa încît un adaos de lichid nu mai produce un efect termic.

Această căldură este numită căldură de udare completă. Mărimea sa este proporțională cu suprafața specifică și depinde de cantitatea inițială de lichid prezent în materialul solid. Căldura de udare completă a unui

material adsorbant cu un lichid poate fi considerată ca diferență dintre căldura de adsorbție și căldura de condensare a cantității de vapori de lichid suficientă să producă saturarea unui gram de adsorbant. Căldura de udare scade brusc dacă inițial adsorbantul conține chiar numai urme de lichid la suprafață.

Căldura de udare a unui gram de material (pulbere fină) cu apă variază între 1 și 20 calorii pe gram.

Căldura de udare a corpurilor solide poate suferi modificări substanțiale dacă în lichidul de udare se adaugă diverși reactivi.

În legătură cu posibilitatea folosirii căldurii de udare pentru aprecierea flotabilității cărbunilor, D. S. E m i l i a n o v [8] arată că această metodă are avantajul față de alte metode că în același timp ea caracterizează și modul cum sînt adsorbiți reactivii de flotație de către suprafața cărbunilor. Cu cît căldura de udare este mai mică în prezența soluției uneia sau a altei hidrocarburi în comparație cu căldura de udare a particulelor de cărbune cu apa, cu atît mai activă poate fi hidrocarbura respectivă în calitate de colector de flotație.

În lucrarea de față se folosește această metodă pentru determinarea acțiunii reactivilor în flotație.

Studiul termodinamic, al fenomenelor de udare permite să se determine condițiile în care se produce udarea și modul cum influențează reactivii acest proces.

Udarea parțială a unei suprafețe plane cu apă distilată poate fi caracterizată prin variația energiei libere reale de udare ΔZ_u dată de relația

$$\Delta Z_u = \sigma_{SL} - \sigma_{SA} + \sigma_{LA} \cos \theta \leqslant 0. \tag{34}$$

În această relație nu s-a luat în considerare variația energiei libere a procesului de hidratare a suprafeței mineralului care are o valoare neglijabilă față de ceilalți termeni.

În cazul udării complete, cînd participă la proces numai faza solidă și cea lichidă, variația energiei libere de udare totală (ΔZ_{ut}) este

$$\Delta Z_{ut} = \sigma_{SL} - \sigma_{SA} \leqslant 0. \tag{35}$$

Căldura de udare totală (Q_{ut}) este egală cu variația entalpiei (cu semn schimbat)

$$Q_{ut} = - \Delta H_{ut} = \sigma_{SA} - \sigma_{SL} - T \frac{\partial (\sigma_{SA} - \sigma_{SL})}{\partial T} \geqslant 0. \tag{36}$$

În aceste relații s-a neglijat variația potențialului chimic și al entalpiei fenomenului de hidratare.

În cazul udării totale a unui mineral cu o soluție de reactivi, variațiile energiilor libere (ΔZ_{utr}) a entalpiei (ΔH_{utr}) și căldura de udare (Q_{utr}) sînt date de relațiile

$$\Delta Z_{utr} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SK} + \Delta Z_r \leqslant 0, \tag{37}$$

$$Q_{utr} = - \Delta H_{utr} = \sigma_{SA} - \sigma_{SRL} - T \frac{\partial (\sigma_{SA} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_r \geqslant 0, \tag{38}$$

în care

ΔZ_r este variația energiei libere a reacției de suprafață a cărei valoare este dată de relația (18), iar $Q_r = -\Delta H_r$ este căldura degajată în reacția de suprafață.

Efectul reacțiilor chimice de hidratare a fost neglijat și în aceste ecuații.

3. Adeziunea particulelor minerale la bulele de aer (formarea complexului mineral-aer)

Actul principal în flotație este adeziunea particulelor minerale la bulele de aer formate în tulbureală, prin agitare mecanică sau pneumatică. O dată produsă adeziunea, complexul mineral-aer se ridică la suprafața tulburelii unde formează o spumă trifazică stabilă care poate fi colectată.

După A. N. Frumkin [9] adeziunea dintre particulă și bula de aer se produce în felul următor: bula de aer apropiindu-se de particulă, face ca stratul de apă dintre ele să se subțieze pînă la o grosime la care este nestabil din punct de vedere termodinamic. Acest strat se rupe instantaneu permițînd bulei să adere la suprafața particulei. Suprafața de adeziune nu este întotdeauna complet eliberată de moleculele de apă. În general pe această suprafață rămîne o peliculă de apă (un strat hidrat) puternic legată de suprafața mineralului și cu o orientare severă a dipolilor. Această peliculă are proprietăți diferite de ale apei.

La suprafața de separație peliculă-apă există o anumită tensiune superficială la fel ca între două faze distincte.

Adeziunea particulelor la bulele de aer este un fenomen care trebuie să se producă spontan.

Conform celui de al doilea principiu al termodinamicii adeziunea se va produce cînd variația energiei libere va tinde către un minim.

Pentru simplificarea problemei nu vom ține seamă de existența straturilor hidrate. Se poate demonstra că această aproximare nu denaturează concluziile ce vor fi trase asupra condițiilor de producere a fenomenului.

Variația energiei libere de adeziune (ΔZ_{ad}) la bulele de aer a particulelor minerale care se găsesc în apă, poate fi dată de relația

$$\Delta Z_{ad} = \sigma_{SA} - \sigma_{SL} - \sigma_{LA} \leqslant 0. \tag{39}$$

Această relație este analogă cu aceea stabilită în 1930 de I. Huber Panu [10] pentru energia de adeziune

$$\lambda = -\Delta Z_{ad} = \sigma_{LA} + \sigma_{SL} - \sigma_{SA} = 2\,\sigma_{LA}\,\sin^2\frac{\theta}{2} \geqslant 0. \tag{40}$$

Căldura de adeziune Q_{ad} poate fi calculată cu ajutorul variației entalpiei de adeziune (ΔH_{ad})

$$Q_{ad} = -\Delta H_{ad} = \sigma_{LA} + \sigma_{SL} - \sigma_{SA} - T\,\frac{\partial\,(\sigma_{LA} + \sigma_{SL} - \sigma_{SA})}{\partial T} \geqslant 0. \tag{41}$$

Căldura de adeziune poate fi exprimată în funcție de căldura de udare Q_{ud}, dată de relația (36). Valoarea căldurii de adeziune este în acest caz

$$Q_{ad} = \sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} - Q_{ud} \geqslant 0. \tag{42}$$

Dacă adeziunea particulelor de minerale are loc într-o soluție de reactivi, variația energiei libere de adeziune (ΔZ_{adr}) este egală cu

$$\Delta Z_{adr} = \sigma_{SRA} - \sigma_{SRL} - \sigma'_{LA} \leqslant 0, \tag{43}$$

în care σ'_{LA} este tensiunea superficială a soluției de reactivi.

Această ecuație poate fi pusă sub forma

$$\lambda_r = -\Delta Z_{adr} = \sigma'_{LA}(1 - \cos\theta_1) = 2\sigma'_{LA}\sin^2\frac{\theta_1}{2} \geqslant 0 \tag{44}$$

în care θ_1 este unghiul de contact în cazul folosirii reactivilor.

Variația energiei de adeziune poate fi exprimată și în funcție de variațiile energiei de udare (ΔZ_{udr}) și a energiei libere reale a reacției de suprafață (ΔZ_{real})

$$\lambda_r = -\Delta Z_{adr} = \sigma'_{LA} + \Delta Z_{udr} - \Delta Z_{\text{real}}. \tag{45}$$

Căldura de adeziune în cazul folosirii soluțiilor de reactivi, poate fi exprimată prin următoarele relații

$$Q_{adr} = -\Delta H_{adr} = \sigma'_{LA} + \sigma_{SRL} - \sigma_{SRA} - T\frac{\partial(\sigma_{LA} + \sigma_{SRL} - \sigma_{SRA})}{\partial T} \geqslant 0 \tag{46}$$

$$Q_{adr} = -\Delta H_{adr} = \sigma'_{LA} - T\frac{\partial \sigma'_{LA}}{\partial T} - Q_{udr} + Q_{\text{real}} \geqslant 0. \tag{47}$$

4. Variația energiei libere și a entalpiei întregului proces de flotație

Pentru aprecierea întregului proces de flotație trebuie să se ia în considerare că adeziunea are loc după ce mineralul udat a reacționat cu reactivii. Întregul proces poate fi exprimat prin relațiile :

$$\Delta Z_f = \Delta Z'_{\text{real}} + \Delta Z_{adr} \leqslant 0, \tag{48}$$

$$\Delta Z_f = \Delta Z'_{\text{real}} - 2\sigma'_{LA}\sin^2\frac{\theta_1}{2} \leqslant 0, \tag{49}$$

$$Q_f = Q'_{\text{real}} + Q_{adr} \geqslant 0, \tag{50}$$

în care ΔZ_f și Q_f sînt variația energiei libere de flotație și căldura de flotație.

Înlocuind valorile lui $\Delta Z'_{real}$, ΔZ_{adr}, Q'_{real} și Q_{adr} și făcînd calculele necesare se obțin următoarele expresii pentru ΔZ_f și Q_f

$$\Delta Z_f = \sigma_{SRA} - \sigma_{SL} - \sigma'_{LA} + \Delta Z_r \leqslant 0, \tag{51}$$

$$Q_f = (\sigma_{SL} - \sigma_{SRA} + \sigma'_{LA}) - T\frac{\partial(\sigma_{SL} - \sigma_{SRA} + \sigma'_{LA})}{\partial T} + Q_r \geqslant 0. \tag{52}$$

Ecuația (51) poate fi scrisă sub forma

$$\Delta Z_f = \sigma_{SRA} - \sigma_{SA} + \Delta Z_r - (\sigma_{SL} - \sigma_{SA} + \sigma'_{LA}) \leqslant 0. \tag{53}$$

Deoarece $\sigma'_{LA} \cong \sigma_{LA}$ se vede ușor că

$$\Delta Z_f = \Delta Z_{real} - 2\,\sigma_{LA}\sin^2\frac{\theta}{2} \leqslant 0. \tag{54}$$

În mod analog se obțin în cazul căldurii de flotație următoarele ecuații

$$Q_f = Q_{real} + Q_{ad} \geqslant 0, \tag{55}$$

$$Q_f = \sigma_{LA} - T\frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_u + Q_{real} \geqslant 0. \tag{56}$$

6. Aplicarea relațiilor termodinamice deduse

Relațiile termodinamice deduse mai sus permit o serie de aplicații interesante în legătură cu studiul flotabilității mineralelor și a modului cum influențează reactivii procesul de flotație.

Din relațiile (40) și (42) reiese că în absența reactivilor, adeziunea particulelor la bulele de aer depinde numai de tensiunea superficială a lichidului și de modul cum se udă materialul.

Încercările experimentale executate de autor [11] pentru determinarea căldurii de udare în cazul cîtorva minerale mai obișnuite au dat rezultatele din tablou.

Tablou

Mineralul	Căldura de udare cal/m²
Galena	0,205
Pirita	0,264
Blenda	0,275
Cuarț	0,480
Calcită	0,546

Între căldurile de udare determinate experimental și flotabilitățile naturale ale mineralelor — așa cum se cunosc din practică și studiile altor cercetători — se observă o analogie perfectă. Rezultă de aici că se poate

determina flotabilitatea naturală a unui mineral dacă se cunoaşte căldura sa de udare. Din relaţia (42) rezultă că adeziunea va avea loc cînd

$$Q_{ut} \leqslant \sigma_{LA} - T \frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T}. \tag{57}$$

Tensiunea superficială σ_{LA} variază cu temperatura după o lege dată de relaţia

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma t), \tag{58}$$

în care $\gamma = 0{,}002$.

Variaţia lui σ_{LA} cu temperatura va fi

$$\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} = - \sigma_{LA} \gamma. \tag{59}$$

Pentru o temperatură medie de lucru de 295° K

$$T \frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} = - 0{,}590 \ \sigma_{LA} \tag{60}$$

şi deci

$$Q_{ut} \leqslant \sigma_{LA} - T \frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} = 112 \text{ erg /cm}^2 = 0{,}027 \text{ cal/m}^2. \tag{61}$$

Din ecuaţia (61) se trage concluzia că flotaţia unui mineral poate avea loc cînd căldura sa de udare este mai mică decît 0,027 cal/m^2. Cu cît această căldură va fi mai mică cu atît flotabilitatea naturală a mineralului va fi mai mare.

În cazul folosirii reactivilor se constată din ecuaţiile (44), (45) şi (47), că adeziunea depinde de tensiunea superficială a soluţiei, de modul cum se udă mineralul în soluţia de reactivi, precum şi de modul cum se fixează reactivul la suprafaţa mineralului.

Din relaţia (47) rezultă că adeziunea mineralelor va putea avea loc dacă este satisfăcută relaţia

$$Q_{utr} \leqslant \sigma'_{LA} - T \frac{\partial \sigma'_{LA}}{\partial T} + Q_{\text{real}}. \tag{62}$$

Deoarece σ'_{LA} diferă foarte puţin în condiţii obişnuite de σ_{LA} relaţia (62) poate fi scrisă sub forma

$$Q_{utr} \leqslant 0{,}027 + Q_{\text{real}} \text{ cal/m}^2, \tag{63}$$

în care Q_{real} este dat în cal/m^2.

Cum fixarea reactivilor pe suprafaţa mineralelor se produce cu degajare de căldură rezultă că adeziunea va putea avea loc chiar cînd căldura de udare în soluţia de reactivi este mai mare ca 0,027 cal/m^2.

Încercările experimentale făcute de autor pentru determinarea căldurilor de udare a cîtorva minerale, în soluţii de reactivi comuni de flotaţie au dus la rezultatele indicate în figurile 1—9.

Trebuie să menţionăm că rezultatele experimentale obţinute nu au decît o valoare calitativă, căci aparatura de care am dispus pentru execu-

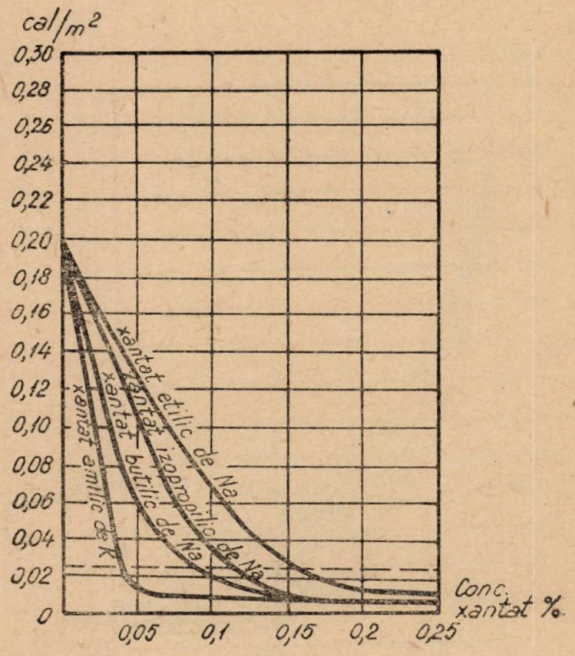


Fig. 1. — Acțiunea xantaților asupra udării galenei.

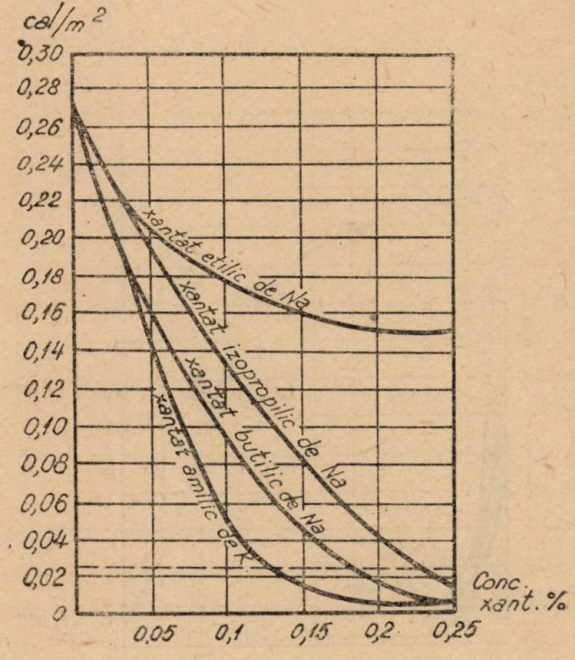


Fig. 2. — Acțiunea xanțaților asupra udării blendei.

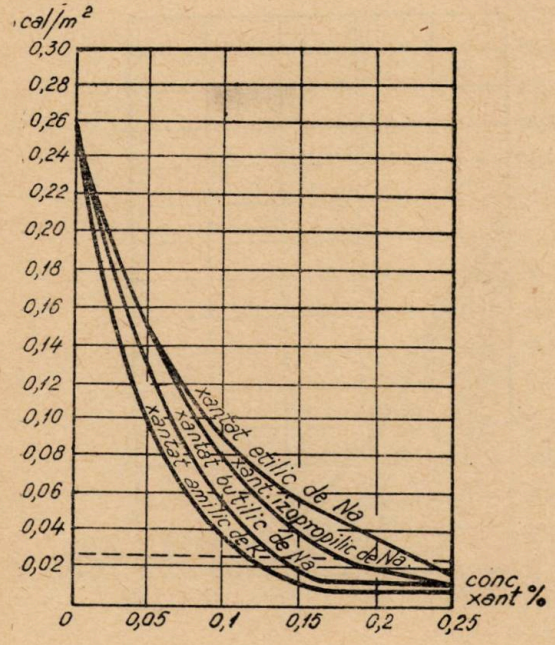


Fig. 3. — Acţiunea xantaţilor asupra udării piritei.

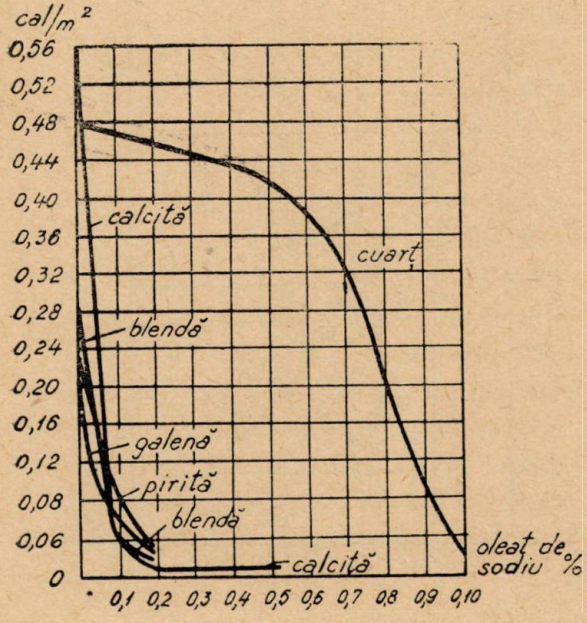


Fig. 4. — Acţiunea oleatului de sodiu asupra udării mineralelor.

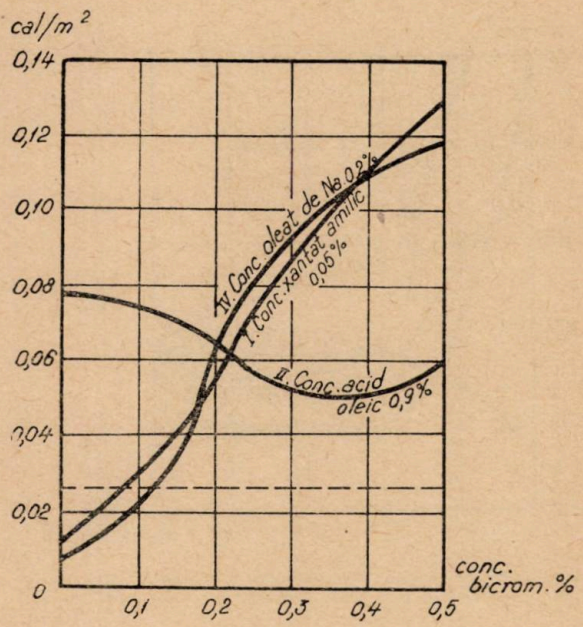


Fig. 5. — Acţiunea bicromatului de potasiu asupra udării galenei (I) în prezenţa xantatului amilic şi asupra cuarţului (II) şi calcitei (III) în prezenţa oleatului de sodiu.

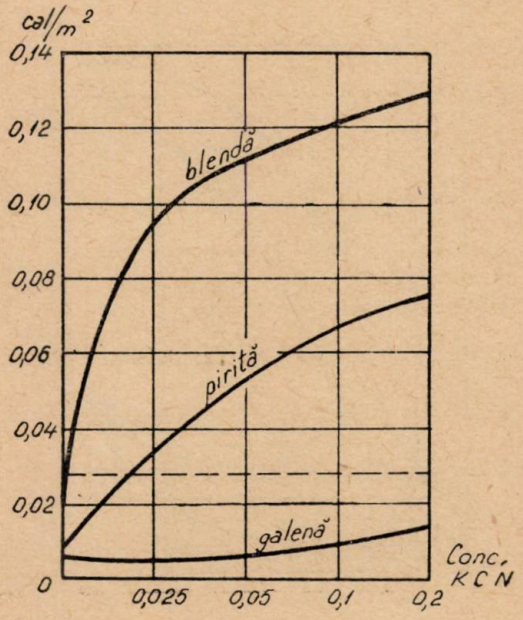


Fig. 6. — Acţiunea cianurii de potasiu asupra udării sulfurilor în prezenţa xantatului.

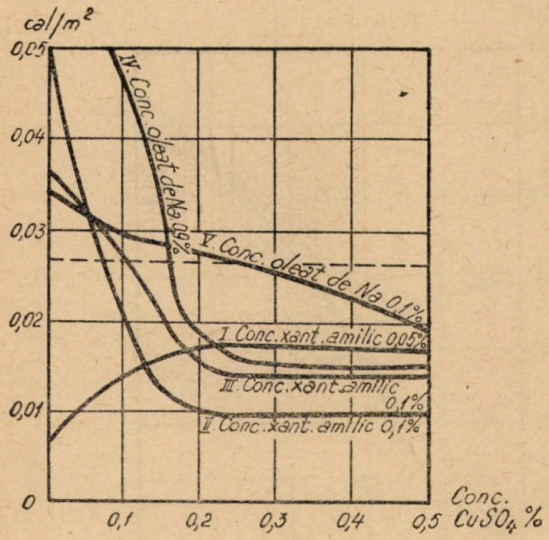


Fig. 7. — Acţiunea sulfatului de cupru asupra udării galenei (I), blendei (II) şi piritei (III), în prezenţa xantatului amilic şi asupra cuarţului (IV) şi calcitei (V) în prezenţa oleatului de sodiu.

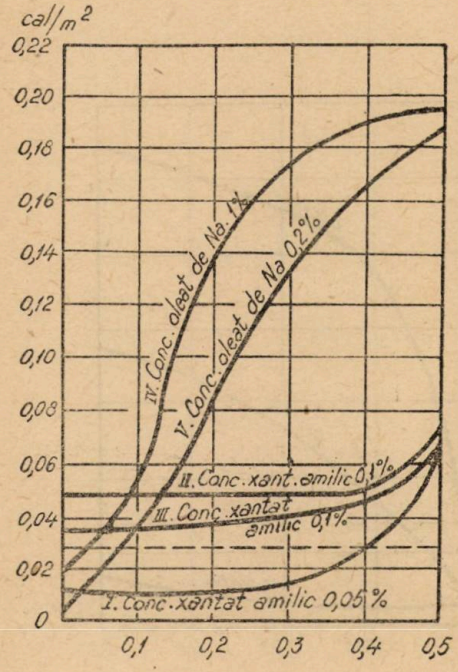


Fig. 8. — Acţiunea silicatului de sodiu, asupra udării galenei (I), blendei (II) şi piritei (III), în prezenţa xantatului amilic şi asupra cuarţului (IV) şi calcitei (V) în prezenţa oleatului de sodiu.

tarea lucrărilor a fost insuficient de precisă scopului urmărit. Din lipsa unei aparaturi potrivite determinarea suprafeței specifice s-a făcut prin calcul pe baza analizei granulometrice. Măsurătorile calorimetrice s-au executat cu ajutorul unui termos, iar din lipsa unui termostat căldura de udare a fost calculată din ecuația calorimetrică ținîndu-se seama de căldurile specifice teoretice ale mineralelor și de temperaturile apei și ale mineralelor.

Cu toate acestea din figurile 1—9 se poate vedea că rezultatele obținute sint în mare măsură în concordanță cu rezultatele obținute de alți cercetători prin alte metode.

Ecuațiile (54) și (56) arată că adeziunea depinde de tensiunea superficială a soluției (apei), de modul cum se udă mineralul și de modul cum se fixează reactivii pe suprafețele mineralului.

Flotația va avea loc cînd

$$2\,\sigma_{LA}\sin^2\frac{\theta}{2} \geqslant \Delta Z_{\text{real}}, \qquad (64)$$

$$Q_u \leqslant 0{,}027 + Q_{\text{real}}. \qquad (65)$$

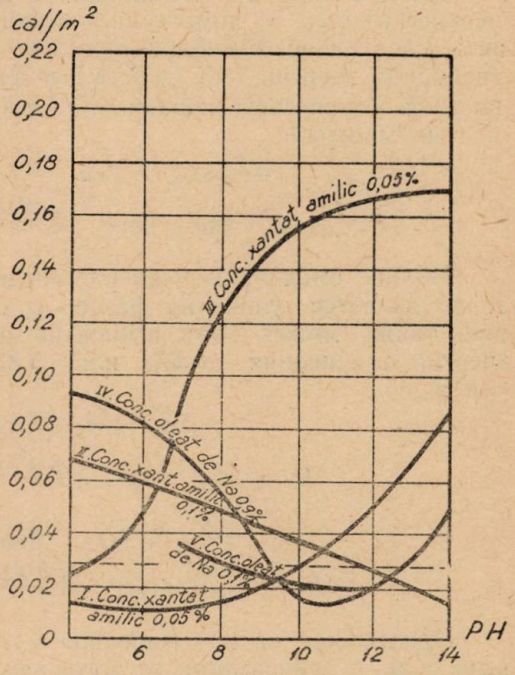


Fig. 9. — Acțiunea pH-ului asupra udării galenei (I), blendei (II)) și piritei (III), în prezența xantatului amilic și asupra cuarțului (IV) și calcitei (V) în prezența oleatului de sodin.

Din aceste relații rezultă că flotația se produce cu atît mai ușor cu cît tensiunea superficială a soluției este mai mare, cu cît flotabilitatea naturală a mineralului este mai mare (udarea sa mai mică) și cu cît fixarea reactivului pe suprafața mineralului este mai puternică și produce o modificare mai substanțială a tensiunii superficiale a mineralului. Aceste ultime condiții pot fi determinate dacă se analizează reacția de suprafață așa cum se indică în paragraful 1, p. 177.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РЕАКТИВОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ РУД

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе исследуется, на основе термодинамики, взаимодействие реагентов с поверхностью минералов, влияние реагентов на смачивание, а также соотношение между фиксацией реагентов на по-

верхности минералов и механизмов образования комплекса минерал-воздух.

Имея в виду как механические явления (изменение величины поверхности) так и химически-поверхностные явления, можно установить следующие термодинамические зависимости для действительной свободной энергии ($\Delta Z'$ действ.) и для действительной теплоты поверхностной химической реакции (Q' действ.) между реагентом и поверхностью минерала.

$$\Delta Z'_{\text{действ.}} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} + \Delta Z_{\text{дейтв.}} \leqslant 0 \tag{16}$$

$$Q'_{\text{дейзтв.}} = \sigma_{SL} - \sigma_{SRL} - T\frac{\partial(\sigma_{SL} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_{\text{действ.}} \geqslant 0 \tag{17}$$

Полное смачивание минерала в воде и в растворах реагентов, которое является одним из факторов, обусловливающих явление флотации, также может быть выражено посредством изменения свободной энергии смачивания ($\Delta Z_{\text{с}}$ или $\Delta Z_{\text{см}}$) или теплоты смачивания ($Q_{\text{с}}$ или $Q_{\text{см}}$)

$$\Delta Z_{\text{с}} = \sigma_{SL} - \sigma_{SA} \leqslant 0 \tag{35}$$

$$Q_{\text{с}} = \sigma_{SA} - \sigma_{SL} - T\frac{\partial(\sigma_{SA} - \sigma_{SL})}{\partial T} \geqslant 0 \tag{36}$$

$$\Delta Z_{\text{см}} = \sigma_{SRL} - \sigma_{S\Delta} + \Delta Z_{r} \leqslant 0 \tag{37}$$

$$Q_{\text{см}} = \sigma_{SA} - \sigma_{SRL} - T\frac{\partial(\sigma_{SA} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_{\text{действ.}} \geqslant 0 \tag{38}$$

Прилипание частиц минерала к пузырькам воздуха может быть выражена, в зависимости от того, как смачивается минерал в воде и в растворах реагентов, с помощью свободной энергии адгезии (λ и λ_a) или теплоты адгезии ($Q_{\text{а}}$ и $Q_{\text{ад}}$)

$$\lambda = \sigma_{LA} + \Delta Z_{ut} = 2\sigma_{LA}\sin^2\frac{\theta}{2} \geqslant 0 \tag{40}$$

$$Q_{ad} = \sigma_{LA} - \frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_{\text{с}} \geqslant 0 \tag{42}$$

$$\lambda_r = \sigma'_{LA} + \Delta Z_{\text{см}} - \Delta Z_{\text{дейтв.}} \geqslant 0 \tag{45}$$

$$Q_{\text{ад}} = \sigma'_{LA} - T\frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_{\text{см}} + Q_{\text{дейтв.}} \geqslant 0 \tag{47}$$

Все явление флотации может быть выражено посредством свободной энергии флотации ($\Delta T_{\text{ф}}$) или теплоты флотации ($Q_{\text{ф}}$).

$$\Delta Z_f = \Delta Z'_{\text{действ.}} - 2\sigma_{LA}\sin^2\frac{\theta_1}{2} \leqslant 0 \tag{49}$$

$$\Delta Z_f = \Delta Z_{\text{действ,}} - 2\partial_{LA}\sin^2\frac{\theta}{2} \leqslant 0 \tag{54}$$

$$Q_{\text{ф}} = \sigma_{LA} - T\frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_e + Q_{\text{действ}} \geqslant 0 \tag{56}$$

Установленные термодинамические уравнения позволяют определять условия, в которых могут иметь место главные явления флотации.

На основании уравнений (42) и (47) был применен новый метод оценки возможности флотируемости, основанный на определении теплоты смачивания.

Из этих уравнений следует, что прилипание частиц к пузырькам воздуха (а значит и флотация) происходит когда:

$$Q_c \leqslant \sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} \tag{57}$$

или

$$Q_{см} \leqslant \sigma'_{LA} - T\frac{\partial \sigma'_{LA}}{\partial T} + Q_{действ} \tag{61}$$

в зависимости от того как работают: с водой или с растворами реагентов.

При обычной рабочей температуре

$$\sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} = 0{,}027 \text{ кал/м}^2.$$

Таким образом прилипание происходит в случае применения воды, когда

$$Q_c \leqslant 0027 \text{ кал/м}^2 \tag{61}$$

или в случае применения растворов реагентов, когда:

$$Q_c \leqslant 0{,}027 + Q_{действ} \text{кал/м}^2. \tag{63}$$

Результаты экспериментальных исследований произведенных автором для проверки некоторых из этих теоретических заключений показаны на рис. 1—9. Хотя эти исследования, по различным причинам, имеют лишь качественное значение, все же полученные данные согласуются, в значительной мере, с результатами полученными другими исследователями пользовавшимися другими методами.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние ксантатов на смачивание галенита.

Рис. 2. — Влияние ксантатов на смачивание обманки.

Рис. 3. — Влияние ксантатов на смачивание пирита.

Рис. 4. — Влияние олеиновокислого натрия на смачивание минералов.

Рис. 5. — Влияние двухромовокислого калия на смачивание галенита (I) в присутствии амил-ксантата и на смачивание кварца (II) и кальцита (III) в присутствии олеиновокислого натрия.

Рис. 6. — Влияние цианистого калия на смачивание сернистых металлов в присутствии ксантала.

Рис. 7. — Влияние сернокислой меди на смачивание галенита (I), обманки (II) и пирита (III) в присутствии амил-ксантата и на смачивание кварца (IV) и кальцита (V) в присутствии олеиновокислого натрия.

Рис. 8. — Влияние силиката натрия на смачивание галенита (I), обманки (II) и пирита (III) в присутствии амил-ксантата и на смачивание кварца (IV) и кальцита (V) в присутствии олеиновокислого натрия.

Рис. 9. — Влияние pH на смачивание галенита. (I), обманки (II) и пирита (III) в присутствии амил-ксантата и на смачивание кварца (IV) и кальцита (V) в присутствии олеиновокислого натрия.

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ACTION DES RÉACTIFS DANS LA FLOTTATION DES MINÉRAIS

(RÉSUMÉ)

Dans le présent travail on étudie, sur des bases thermodynamiques, la façon dont agissent les réactifs sur les surfaces des minéraux, l'influence qu'ont les réactifs sur le mouillage, ainsi que la relation entre la manière dont les réactifs se fixent à la surface des minéraux et le mécanisme de la formation du complexe minéral-air.

Tenant compte des phénomènes mécaniques (modification de la grandeur des surfaces), aussi bien que des phénomènes chimiques superficiels, on établit les suivantes relations thermodynamiques pour l'énergie libre ($\Delta Z'_{réel}$) et la chaleur réelle ($Q'_{réel}$) de la réaction chimique superficielle entre les réactifs et la surface du minéral.

$$\Delta Z'_{réel} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SL} + \Delta Z_r \leqslant 0 \tag{16}$$

$$Q'_{réel} = \sigma_{SL} - \sigma_{SRL} - T\frac{\partial(\sigma_{SL} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_r \geqslant 0. \tag{17}$$

Le mouillage total du minéral dans l'eau et dans les solutions de réactifs, qui est un des phénomènes déterminants qui interviennent dans la flottation, peut être exprimé également par la variation de l'énergie libre de mouillage (ΔZ_{ut} ou ΔZ_{utr}) ou bien par la chaleur de mouillage (Q_{ut} ou Q_{utr})

$$\Delta Z_{ut} = \sigma_{SL} - \sigma_{SA} \leqslant 0 \tag{35}$$

$$Q_{ut} = \sigma_{SA} - \sigma_{SL} - T\frac{\partial(\sigma_{SA} - \sigma_{SL})}{\partial T} \geqslant 0 \tag{36}$$

$$\Delta Z_{utr} = \sigma_{SRL} - \sigma_{SA} + \Delta Z_r \leqslant 0 \tag{37}$$

$$Q_{utr} = \sigma_{SA} - \sigma_{SRL} - T\frac{\partial(\sigma_{SA} - \sigma_{SRL})}{\partial T} - Q_r \geqslant 0. \tag{38}$$

L'adhésion des particules minérales aux bulles d'air peut être exprimée en fonction de la façon dont le minéral est mouillé dans l'eau et les solutions de réactifs, par l'énergie libre d'adhésion (λ et λ_r) ou par la chaleur d'adhésion (Q_{ad} et Q_{adr})

$$\lambda = \sigma_{LA} + \Delta Z_{ut} = 2\sigma_{LA}\sin^2\frac{\theta}{2} \geqslant 0 \tag{40}$$

$$Q_{ad} = \sigma_{LA} - \frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_{ut} \geqslant 0 \tag{42}$$

$$\lambda_r = \sigma'_{LA} + \Delta Z_{utr} - \Delta Z_{réel} \geqslant 0 \tag{45}$$

$$Q_{adr} = \sigma'_{LA} - T\frac{\partial\sigma_{LA}}{\partial T} - Q_{utr} + Q_{réel} \geqslant 0. \tag{47}$$

Tout le phénomène de flottation peut être exprimé par l'énergie libre de flottation (ΔZ_f) ou par la chaleur de flottation (Q_f).

$$\Delta Z_f = \Delta Z'_{\text{réel}} - 2\sigma'_{LA} \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \leqslant 0 \tag{49}$$

$$\Delta Z_f = \Delta Z_{\text{réel}} - 2\ \sigma_{LA} \sin^2 \frac{\theta}{2} \leqslant 0 \tag{54}$$

$$Q_f = \sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} - Q_u + Q_{\text{réel}} \geqslant 0. \tag{56}$$

Les équations thermodynamiques établies permettent de déterminer les conditions dans lesquelles peuvent avoir lieu les principaux phénomènes dans la flottation.

En vertu des relations (42) et (47) on a fait usage d'une nouvelle méthode pour apprécier la flottabilité, basée sur la détermination de la chaleur de mouillage.

De ces relations il résulte que l'adhésion des particules aux bulles d'air (donc la flottation) se produira lorsque :

$$Q_{ut} \leqslant \sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} \tag{57}$$

ou

$$Q_{ut} \leqslant \sigma'_{LA} - T\frac{\partial \sigma'_{LA}}{\partial T} + Q_{\text{réel}} \tag{62}$$

suivant qu'on travaille dans l'eau ou dans des solutions de réactifs.

Pour la température de travail normale

$$\sigma_{LA} - T\frac{\partial \sigma_{LA}}{\partial T} = 0{,}027 \text{ cal/m}^2.$$

Il en résulte que l'adhésion se produira, pour le cas de l'eau, lorsque :

$$Q_{ut} \leqslant 0{,}027 \text{ cal/m}^2 \tag{61}$$

et pour le cas des solutions de réactifs, lorsque :

$$Q_{ut} \leqslant 0{,}027 + Q_{\text{réel}} \text{ cal/m}^2. \tag{63}$$

Les essais expérimentaux faits par l'auteur pour vérifier quelques-unes de ces conclusions théoriques sont indiquées dans les figures 1 à 9. Quoique ces essais, pour des raisons objectives, n'aient qu'une valeur qualitative, les résultats obtenus sont, en grande mesure, en concordance avec ceux que d'autres chercheurs ont obtenu par d'autres méthodes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Action des xanthates sur le mouillage de la galène.
Fig. 2. — Action des xanthates sur le mouillage de la blende.
Fig. 3. — Action des xanthates sur le mouillage de la pyrite.
Fig. 4. — Action de l'oléate de sodium sur le mouillage des minéraux.

Fig. 5. — Action du bichromate de potassium sur le mouillage de la galène (I), en présence du xanthate amylique et sur le mouillage du quartz (II) et de la calcite (III) en présence de l'oléate de sodium.

Fig. 6. — Action du cyanure de potassium sur le mouillage des sulfures en présence du xanthate.

Fig. 7. — Action du sulfate de cuivre sur le mouillage de la galène (I), de la blende (II) et de la pyrite (III) en présence du xanthate amylique et sur le mouillage du quartz (IV) et de la calcite (V) en présence de l'oléate de sodium.

Fig. 8. — Action du silicate de sodium sur le mouillage de la galène (I), de la blende (II) et de la pyrite (III) en présence du xanthate amylique et sur le mouillage du quartz (IV) et de la calcite (V) en présence de l'oléate de sodium.

Fig. 9. — Action du pH sur le mouillage de la galène (I), de la blende (II) et de la pyrite (III) en présence du xanthate amylique et sur le mouillage du quartz (IV) et de la calcite (V) en présence de l'oléate de sodium.

BIBLIOGRAFIE

1. P. A. Rebinder, *Importanța floculației și a formării spumei în procesele de preparare prin flotație* din *Rolul gazelor și al reactivilor în procesele de flotație*. I.D.T., București, p. 11.
2. V. A. Kireev, *Curs de chimie fizică*. Ed. tehnică, București, 1954.
3. M. H. Karapetianț, *Termodinamica chimică*. Ed. tehnică, București, 1953.
4. V. Klassem i V. A. Mokrousov, *Vvedenie v teoriu flotații*. Metallurghizdat, Moscova, 1955, p. 222.
5. P. L. de Bruyn, J. Th. G. Overbeek a. R. Schumann Jr., *Flotation and the Gibbs Adsorption Equation*. Mining Engineering, mai 1954, vol. 7, nr. 5, p. 519.
6. P. A. Rebinder, M. E. Lipet, M. M. Rimskaia i A. B. Taubmann, *Fiziko-himiia flotationnih protessov*. Metallurghizdat, Moscova, 1933, p. 20.
7. A. V. Dumanski, *Coloizii*. Ed. de stat, București, 1949.
8. D. S. Emilianov, *Unele probleme ale teoriei flotației cărbunilor*. I.D.T., București, 1955.
9. A. N. Frumkin, *Fiziko-himiceskie osnovi teorii flotatii*. Trudi Uralo — Kuznețkoi Sessi. Akad. Nauk, 1932.
10. I. Huber Panu, *Contribution à la théorie de la flotattion*. Bulletin de Mathématiques et de physique pures et appliquées de l'École Polytechnique. V-ème année 1933—1934, nr. 2—3, fasc. 14—15, București.
11. Dobrescu Luigi, *Studiul acțiunii reciproce a reactivilor de flotație cu suprafețele mineralelor. Dizertație*, Institutul de mine, București, 1954.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE
Tomul II, nr. 1—2, 1957

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE

CU PRIVIRE LA IPOTEZELE ŞI LA EVOLUŢIA TEORIEI ÎN PROBLEMA STRUCTURII ŞI PROPRIETĂŢILOR MATERIALELOR METALICE

DE

T. DULĂMIŢĂ

Concepţia unei structuri electronice a materiei solide a urmat, firește și imediat, descoperirii electronului. Ea a evoluat în directă legătură cu interpretarea conductibilităţii termice şi electrice, fenomenele cele mai uşor de atribuit prezenţei şi mişcării electronilor din cristale.

Teoria electronică a cristalelor a apărut aşadar ca o teorie a proprietăţilor electrice şi termice ale metalelor.

Cu timpul, şi datorită realizărilor fizicii teoretice şi experimentale, s-a creat, sub denumirea de fizica corpului solid, un domeniu de cercetare de o importanţă excepţională şi de largi perspective. Perfecţionîndu-şi neîncetat mijloacele de cercetare experimentală şi aparatul matematic, fizica solidului a dezvoltat ipotezele teoriei electronice a metalelor şi în directă legătură cu aceste ipoteze, a creat o teorie a structurii şi proprietăţilor celorlalte două categorii de cristale, semiconductorii şi dielectricii ; în paralel, teoria stării metalice a materiei solide s-a dezvoltat şi, mai ales, s-a precizat mult.

Ultimii treizeci de ani au cunoscut o dezvoltare extraordinară a teoriei electronice a cristalelor, mai ales — am putea spune, aproape în exclusivitate — în legătură cu proprietăţile electrice şi termice ale acestora. Subliniind acest fapt, vom face unele observaţii cu privire la posibilitatea şi la modul de a pune problema examinării, şi a altor proprietăţi ale materialelor metalice în cadrul teoriei electronice a cristalelor. Ne referim, în primul rînd, la proprietăţile plastice, care caracterizează, în unele cazuri chiar în mai mare măsură decît cele electrice, starea metalică. De asemenea, avem în vedere faptul că metalurgiei fizice îi revin spre examinare şi rezolvare două probleme de mare importaţă şi actualitate :

natura plasticității și a rezistenței mecanice și cunoașterea mecanismului elementar de deformare plastică.

Cunoașterea naturii plasticității și rezistenței materialelor metalice se impune prin cerințele pe care tehnica modernă le pune metalurgiei, aceasta trebuind să producă aliaje cu proprietăți mecanice mereu ameliorate și care să varieze între limite cît mai restrînse în serviciu. Cunoașterea mecanismului deformării plastice a devenit o problemă de mare actualitate, în legătură nu numai cu fundarea legilor rezistenței materialelor, dar și cu necesitatea de a se cunoaște modul de degradare în serviciu a materialelor metalice, care vin în contact cu radiațiile nucleare de mare energie.

Folosind metode experimentale și teoretice tot mai perfecționate — mai ales din domeniul fizicii solidului — metalurgia fizică trebuie să interpreteze și să explice, în cadrul unei teorii, un material vast experimentat și de multă vreme cunoscut, pentru a ajunge să indice căile pentru obținerea unor materiale metalice cu proprietăți mai dinainte determinate, impuse de condițiile complexe de solicitare pe care le cere tehnica actuală.

Fără îndoială, aceasta reprezintă o problemă de mare complexitate. În cele ce urmează vom schița cîteva observații, cu privire la un mod de a pune o asemenea problemă în lumina teoriei actuale a metalelor și a cunoștințelor referitoare la proprietățile plastice ale acestora.

Faptele experimentale cele mai importante, cărora trebuie să le dea explicație teoria electronică a conductibilității electrice și termice, sînt următoarele :

— Legea lui Ohm, potrivit căreia rezistența electrică R a unui conductor metalic este independentă de valoarea cîmpului electric aplicat și este exprimată prin relația cunoscută

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

unde ρ este rezistența specifică (rezistivitatea) electrică a unui conductor exprimată în $\frac{\text{Ohm mm}^2}{\text{m}}$, l lungimea conductorului în m și s secțiunea lui în mm^2.

— Legea Wiedemann și Franz, potrivit căreia raportul dintre conductibilitatea electrică și cea termică este egal cu produsul $L.\ T$, T fiind temperatura absolută, iar L o constantă, aceeași pentru toate metalele.

— Mărirea rezistivității electrice a materialelor metalice (metale pure și aliaje) cu ridicarea temperaturii.

— Creșterea rezistivității electrice a aliajelor, față de valorile corespunzătoare ale metalelor constitutive pure.

— Faptul că rezistivitatea electrică a metalelor este mică în valoare absolută, în comparație cu a semiconductorilor și dielectricilor.

— Apariția supraconductibilității.

Prima teorie electronică pentru explicarea acestor fapte, a fost propusă de R i e c k e (1898), reluată de D r u d e (1900) și apoi îmbunătățită de L o r e n z (1909). Ea a apărut ca o urmare a descoperirii electronului ca particulă purtătoare de sarcină și a dezvoltării teoriei cinetice a gazelor.

Teoria se bazează pe ipoteza că un cristal metalic conține un număr de electroni care se mișcă liberi printre ionii din nodurile rețelei ionice, astfel încît ei pot fi tratați — teoretic — ca molecule ale unui gaz ideal.

Această teorie a explicat în mod satisfăcător legea lui Ohm, legea Wiedemann-Franz și variația rezistivității electrice cu temperatura. Ea a dus însă la o contradicție, de neînlăturat în cadrul fizicii clasice, cu privire la mărimea valorii căldurii specifice. Teoretic, aceasta ar trebui să fie mai mare la metale decît la dielectrici, ceea ce nu se constată experimental.

Înlăturarea acestei contradicții a devenit posibilă, în cadrul teoriei cuantice a lui Sommerfeld, care ca și teoria clasică a lui Drude-Lorenz, pleacă de la concepția gazului electronic, căruia îi aplică însă, în loc de statistica lui Boltzmann, statistica cuantică a lui Fermi-Dirac.

Tratarea cuantică a gazului de electroni liberi, cu neglijarea interacțiunii lor, a adus o explicare satisfăcătoare a tuturor constatărilor experimentale amintite, cu excepția apariției supraconductibilității. Este remarcabil mai ales faptul că, deși energia de interacțiune a electronilor este de același ordin de mărime cu energia lor cinetică, ipoteza existenței unui potențial periodic, în interiorul cristalului, permite o explicare satisfăcătoare a proprietăților de conductibilitate ale metalelor.

Pentru tratarea cuantică a mișcării gazului electronic în rețeaua cristalină, au fost elaborate, în ultimii ani, noi metode matematice, prin care se caută să se țină seama de interacțiunea electronilor *liberi*. Dacă ne-am referi la dezvoltarea din ultimii ani a teoriei electronice a metalelor, am putea afirma că ea s-a făcut exclusiv în legătură cu proprietățile de conductibilitate. În ceea ce privește proprietățile plastice ale cristalelor, considerațiile mai păstrează, încă, un caracter calitativ, punînd în legătură plasticitatea cristalelor metalice și existența unui gaz de electroni liberi cu lipsa de plasticitate a cristalelor de dielectrici, unde nu există astfel de elctroni.

Lipsa unei tratări teoretice a problemelor privitoare la plasticitatea și la rezistența mecanică a cristalelor metalice, limitează teoria electronică a metalelor. Aceasta se datorește faptului că cercetătorii din domeniul fizicii solidului au fost atrași mai mult de elaborarea unor teorii tot mai perfecționate în problemele legate de proprietățile de conductibilitate ale cristalelor semiconductoare și dielectrice, dat fiind că acestea au căpătat o importanță deosebită în tehnica modernă, impunînd astfel examinarea lor cu toată atenția.

Nu încape nici o îndoială că teoria electronică a metalelor se va putea preciza și sub aspect cantitativ, punînd la contribuție metode teoretice și experimentale noi. Putem totuși afirma că dezvoltarea în continuare a acestor teorii, exclusiv în vederea explicării proprietăților de conductibilitate, nu este firească. Ne referim în primul rînd la faptul că problemele de conductibilitate justifică atenția care li se acordă, atît prin importanța lor pentru practică cît și prin stadiul actual al tratării lor teoretice. În cazul dielectricilor și într-al semiconductorilor, dezvoltarea actuală a teoriei cuantice a conductibilității este justificată sub ambele aspecte menționate mai sus, ceea ce credem că nu este cazul cu metalele.

Într-adevăr, pentru acestea din urmă studiul teoretic al proprietății în chestiune nu poate fi considerat ca inutil, dar nici nu poate justifica atragerea întregii atenții a cercetătorilor. Examinarea literaturii de specialitate ar putea duce însă la concluzia că există asemenea tendințe, dăunătoare dezvoltării teoriei metalelor.

Problema plasticității și rezistenței dielectricilor nu este nici ea examinată în cadrul teoriilor electronice privitoare la constituția lor.

O explicație, nu însă și o justificare, a acestei tendințe constă în faptul că teoriile moderne ale solidului chiar, se dezvoltă în cadrul aproximației adiabatice, pe baza ipotezei periodicității potențialelor din rețelele cristaline.

Examinarea problemei plasticității și a rezistenței mecanice a metalelor este o chestiune de mare complexitate. În cele ce urmează, vom examina unele aspecte legate de stabilirea unui mod de a pune această problemă, în lumina teoriei electronice a metalelor.

În primul rînd trebuie să arătăm că, dat fiind numărul foarte mare de date experimentale asupra proprietăților mecanice ale metalelor, interpretarea lor teoretică impune stabilirea unor anumite mărimi, care să caracterizeze cît mai multe materiale metalice. Calcularea unor asemenea mărimi implică atît o folosire adecuată a datelor experimentale incontestabile, cît și o verificare, cu mașini de precizie, a datelor controversate.

Dat fiind că metodele de determinare experimentală și de tratare teoretică a proprietăților electrice sînt astăzi mai evoluate, socotim că interpretarea datelor privitoare la proprietățile mecanice trebuie făcută de preferință în legătură cu cele referitoare la proprietățile electrice ale acelorași materiale. Sub acest aspect, capătă o importanță deosebită examinarea comparativă a influenței anumitor factori (aliere, deformare plastică, tratament termic, temperatură etc.) asupra proprietăților electrice și mecanice ale unora și acelorași materiale și — acolo unde este posibil — chiar a acelorași probe.

Pentru tratarea teoretică a problemei plasticității și a rezistenței mecanice a metalelor, trebuie elaborate metode corespunzătoare care să țină seamă, în primul rînd, de faptul că problema generală cuprinde cazuri în care nu se mai poate vorbi de o periodicitate a rețelei cristaline (tensiuni interne, dizlocații etc.). În legătură cu acest fapt, capătă o importanță deosebită găsirea unor metode aproximative de rezolvare a ecuației Schrodinger, în care potențialul V (r) să nu mai fie socotit ca o funcție periodică, așa cum se procedează în problemele de conductibilitate.

Este de la sine înțeles că aspectele scoase la iveală mai sus nu pot pretinde o epuizare a problemei. Autorul le consideră însă ca fiind dintre cele a căror examinare a devenit actuală, lucru pe care va încerca să-l facă într-o notă viitoare.

CONSFĂTUIREA ASUPRA FONTEI CU GRAFIT NODULAR

În zilele de 14 şi 15 decembrie 1956, a avut loc, în Oraşul Stalin, în amfiteatrul Institutului politehnic, consfătuirea *Realizări în domeniul elaborării, turnării şi folosirii fontelor cu grafit nodular.*

Consfătuirea a fost organizată de Academia R.P.R., prin Centrul de cercetări metalurgice, în cadrul sarcinii de coordonare a activităţii ştiinţifice şi tehnice din R.P.R. La organizarea consfătuirii au dat concurs Institutul politehnic şi Filiala A.S.I.T., din Oraşul Stalin.

La consfătuire au colaborat, prin prezentarea de referate, prin întrebări şi participare la discuţii, ingineri şi tehnicieni, din ministere, din institute de învăţămînt şi de cercetări şi din uzine.

Şedinţele consfătuirii au fost conduse de acad. prof. T r a i a n N e g r e s c u, care a intervenit adesea în discuţii, reuşind în modul acesta să le menţină la un nivel corespunzător cadrului în care se desfăşurau.

Consfătuirea a fost deschisă de acad. T r a i a n N e g r e s c u, care a arătat pe scurt importanţa fontelor cu grafit nodular pentru tehnica actuală, accentuînd, printre altele, că introducerea acestor materiale noi în industria noastră, pe o scară cît mai mare, şi cît mai curînd, este o necesitate, atît de ordin tehnic cît şi economic, care nu poate fi tradusă în fapt decît printr-o strînsă colaborare între inginerii din laboratoare şi cei din uzine.

După deschiderea consfătuirii, au luat cuvîntul, în continuare, prof. G h. N i ţ e s c u, rectorul Institutului politehnic şi ing. M. U n t a r u, din partea Comitetului regional de partid, din Oraşul Stalin, care au salutat iniţiativa Academiei R.P.R. de a organiza consfătuirea în localitate, considerînd-o ca o recunoaştere şi apreciere a eforturilor depuse de inginerii din Oraşul Stalin pentru introducerea şi extinderea fontei cu grafit nodular în industrie.

Ing. T r. D u m i t r e s c u şi ing. L. S o f r o n i, din Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., au prezentat un referat general asupra stadiului actual al fontelor cu grafit nodular, din punct de vedere practic şi teoretic. În acest referat, au fost tratate problemele importante legate de solidificare, turnare, tratamente termice, proprietăţi mecanice, tehnologia de obţinere, şi au fost trecute în revistă domeniile de aplicare. O deosebită atenţie s-a acordat problemelor teoretice ale solidificării, căutîndu-se a se stabili o unificare între teoriile emise pînă în prezent asupra acestui subiect.

În continuare, în cadrul prezentării generale a fontelor cu grafit nodular, ing. *V.* H o l b a n şi ing. I. B r a t u, au prezentat referatul *Realizări din domeniul fontei cu grafit nodular în străinătate*, în care au expus date şi informaţii generale, culese în timpul vizitelor făcute în Polonia, Cehoslovacia, R. D. Germană şi R. F. Germană.

Au urmat apoi alte unsprezece referate, dintre care şase au avut la bază cercetări de laborator, trei referate au prezentat rezultatele obţinute, la scară industrială, în legătură cu producerea fontelor cu grafit nodular şi cu calitatea pieselor turnate, iar două referate au expus rezultatele unor încercări experimentale în vederea lărgirii cîmpului de aplicaţie a fontelor cu grafit nodular.

În prima grupă de referate, subiectele tratate au fost foarte diferite. Unele aspecte ale solidificării fontelor inoculate cu magneziu au fost tratate de ing. L. S o f r o n i în *Cercetări cu privire la procesul de grafitizare în fontele cu grafit nodular*, iar cîteva din problemele legate de grafitizarea în stare solidă şi de procesul de austenitizare au constituit obiectul referatului Ing. D. R a s c e v *Cinetica unor transformări în stare solidă la fontele cu grafit nodular.* Despre

influenţa compoziţiei chimice şi a microstructurii asupra proprietăţilor fizice şi mecanice au tratat referatele *Cercetări cu privire la influenţa fosforului asupra proprietăţilor mecanice ale fontelor cu grafit nodular* de ing. I. Cazacu şi ing. A. Fekete şi *Rezistenţa la coroziune a fontelor cu grafit nodular* de ing. I. Cornea. Metodele de determinarea magneziului în fonte şi în prealiajele folosite pentru inocularea fontelor cu magneziu. au constituit obiectul a două referate *Determinarea spectroscopică a magneziului* de ing. J. Buzincu şi ing. M. Nicolaid şi *Determinarea chimică a magneziului din fonte şi prealiaje* de E. Cohn.

Referatele din grupa a doua au cuprins numeroase date statistice şi recomandări practice, cu privire la agregatele de topire, materiile prime, metodele de inoculare, condiţiile de formare şi turnare, calitatea pieselor turnate etc. Au prezentat referate ing. Stanomir *Piese turnate din fontă cu grafit nodular la Atelierul C.F.R. automotoare Oraşul Stalin*, ing. D. Voiculescu *Elaborarea fontelor cu grafit nodular la Uzinele „1 Mai" Ploieşti* şi ing. N. Mihalcea *Elaborarea fontelor cu grafit nodular la Uzinele Steaua Roşie Bucureşti*.

Pe linia lărgirii cîmpului de aplicaţie a fontelor cu grafit nodular, au fost referatele : *Fonte cu grafit nodular în construcţia de maşini din domeniul feroviar* de ing. A. Chişiu şi *Segmenţi de piston din fontă cu grafit nodular cu structură feritică* de ing. Tr. Dumitrescu şi ing. P. Popescu.

Pe marginea fiecărui referat, au avut loc discuţii, în general instructive. Din discuţii au reieşit şi unele deziderate comune, atît unităţilor productive cît şi celor de cercetare, de a căror traducere în fapt depinde dezvoltarea producţiei de piese din fontă cu grafit nodulat. Citãm cîteva din aceste deziderate, pentru a le aduce şi pe această cale, la cunoştinţa forurilor interesate :

— Este necesar ca uzinele siderurgice, producătoare de fontă de prima fuziune să livreze fontă cu compoziţie uniformă, în limitele stabilite de standarde.

— Turnătoriile de fontă trebuie să fie dotate cu laboratoare chimice, metalografice şi de încercări fizice şi mecanice.

— Centrul de cercetări metalurgice al Acad. R.P.R.. în colaborare cu O.S.S.I., M.I.M.C.M. şi M.C.F., să întocmească norme şi instrucţiuni pentru elaborarea şi utilizarea fontelor cu grafit nodular.

Tot în cadrul consfătuirii, în dimineaţa zilei de 15 decembrie, participanţii la consfătuire au vizitat Atelierul C.F.R. automotoare, unde au asistat la o probă practică de elaborare şi turnare de fontă cu grafit nodular, şi Uzinele de tractoare, unde au obţinut informaţii asupra turnării în tipare cu liant plastic.

Tr. Dumitrescu

GEORGE F. COMSTOCK, *Titanium in Iron and Steel*. John Wiley & Sons. Inc., New York, 1955, 294 pag.

Lucrarea, o monografie din seria *Alloys of Iron Research*, sintetizează clar, într-un singur volum, datele din literatura de specialitate, referitoare la efectele adauselor de titan asupra proprietăţilor oţelurilor, ordinare şi aliate, şi fontelor.

Deşi element foarte răspîndit în natură şi uşor de concentrat, titanul metalic este scump, din cauza afinităţii sale mari pentru oxigen şi azot, şi deci a necesităţii de a-l obţine în atmosfere controlate.

Diverse calităţi de ferotitan au fost utilizate de foarte multă vreme pentru dezoxidarea oţelurilor. Astăzi, efectul de dezoxidare este mai puţin important şi titanul se adaugă, în cantităţi mici, ca element de aliere, datorită efectelor sale unice de stabilizarea azotului şi de fixarea carbonului. în aliaje în care alte carburi sînt nedorite.

Monografia începe cu o scurtă introducere, asupra stării naturale, extragerii şi proprietăţilor titanului, care cuprinde în acelaşi timp diagrama de echilibru Fe-C. cît şi colţul bogat în fier din diagramele ternare Fe-Ti-C şi Fe-Ti-Si.

În continuare, se examinează :

— proprietăţile de dezoxidare ale titanului, pentru oţelurile efervescente şi calmate, efectele lui asupra segregaţiilor şi controlul mărimii de grăunte ;

— acţiunea de stabilizare a azotului şi sulfului ;

— influenţa titanului în oţelurile turnate şi în fonte ;

— efectele titanului, ca element unic de aliere, în oţelurile cu structuri normale ;

— titanul în oţelurile slab aliate;
— stabilizarea prin titan a carburilor din oţeluri;
— influenţa titanului în anumite aliaje feroase complexe, pentru întrebuinţări la temperaturi ridicate.

Autorul prezintă, cu foarte multe amănunte, în tabele numerice şi diagrame, efectele adauselor controlate de titan asupra proprietăţilor fizice şi mecanice ale oţelurilor şi fontelor. Efectul adauselor crescînde de titan asupra aliajelor care conţin oxigen, azot şi carbon, în soluţie, este de a forma, mai întîi oxizi de titan, pînă la completa epuizare a oxigenului, apoi nitruri şi în cele din urmă carburi. Rezultă, din datele prezentate, că titanul este un dezoxidant puternic comparabil cu aluminiul.

Un aspect practic interesant al adauselor de titan îl constituie simplificarea procesului de smălţuire a tablelor de oţel cu conţinut redus de carbon. Procesul obişnuit de smălţuire se efectuează în general în două etape. Dintre acestea, prima, care urmăreşte fixarea carbonului şi impurităţilor într-un prim strat de smalţ (grund), nu-şi mai are rostul, dacă oţelul respectiv îşi are carbonul stabilizat prin titan.

De asemenea, stabilizarea carbonului prin titan constituie metoda cea mai sigură pentru prevenirea coroziunii intercristaline, în oţelurile austenitice de tip 18—8.

O primă informare asupra conţinutului lucrării este mult înlesnită prin faptul că fiecare capitol este însoţit, la sfîrşit, de cîte un rezumat de circa o pagină.

Monografia constituie o bază de documentare foarte potrivită pentru inginerii metalurgi şi pentru cercetători, nu numai datorită bogăţiei materialului cercetat şi prelucrat (circa 300 memorii), dar, şi prin contribuţiile personale ale autorului.

G. Dan

METALLOVEDENIE I TERMICESKAIA OBRABOTKA (Metalurgie fizică şi tratamente termice) sub red. acad. *N. T. Gudţov* şi a cand. în şt. tehn. *M. L. Bernştein* şi *A. G. Rachstadt*, Metallurghizdat, Moscova, 1956, 1200 pag.

Literatura din domeniul metalurgiei fizice şi al tratamentelor termice ale oţelului şi fontei s-a îmbogăţit de curînd cu o nouă şi remarcabilă lucrare, îndreptarul *Metalurgie fizică şi tratamente termice*.

Apărut la Moscova în 1956, în editura Metallurghizdat, îndreptarul este opera unui colectiv format din mai mult de 50 de oameni de ştiinţă şi ingineri. El a necesitat o redactare corespunzătoare cu materialul extrem de bogat şi variat, cu caracter teoretic şi experimental, cules şi ordonat în cadrul lui, redactare realizată de un colegiu condus de eminentul savant sovietic, acad. N. T. Gudţov.

O asemenea lucrare, expunînd destul de complet problemele de metalurgie fizică şi tratamente termice şi concentrînd datele foarte variate cu privire la structură şi proprietăţile metalelor şi aliajelor feroase, precum şi cu privire la diversele instalaţii industriale, este unică în literatura mondială.

Îndreptarul este alcătuit din 49 capitole, repartizate în 11 părţi.

Partea I, *Metodele de încercare şi cercetare*, una din cele mai valoroase ale cărţii, conţine o expunere sistematică a diferitelor căi de cercetare experimentală a metalelor şi aliajelor, prezentîndu-se bazele teoretice, aparatele şi maşinile corespunzătoare, precum şi modul de lucru cu fiecare metodă. Autorii au acordat atenţie mai ales metodelor moderne de cercetare, pentru stabilirea structurii fine a metalelor şi a aliajelor, pentru determinarea proprietăţilor fizice şi mecanice la temperaturi înalte şi joase, pentru analiza cantitativă a carburilor şi a incluziunilor nemetalice.

Partea a II-a conţine o expunere succintă a problemelor fundamentale ale metalurgiei fizice, în urma căreia se trece la analiza particularităţilor structurale ale aliajelor pe bază de fier-carbon. În capitolul 23 din această parte este concentrat un material deosebit de interesant, alcătuit din diagrame binare, ternare şi cuaternare ale sistemelor corespunzătoare, formate din fier, carbon şi elemente de aliere.

Trecînd la problemele de tratament termic, în partea a III-a se prezintă, în cele 5 capitole ce o alcătuiesc, operaţiile de tratament termic, transformările în stare solidă la încălzire şi răcire, diagramele transformării izotermice a austenitei subrăcite şi călibilitatea oţelului. Aici sînt expuse tezele lui S. S. Steinberg şi cele ale lui G. V. Kurdiumov despre transformarea martensitică. Diagramele cinetice şi termocinetice ale descompunerii austenitei, precum şi cele ale

călibilităţii oţelului, redate în această parte, constituie un material preţios, atît din punct de vedere ştiinţific, cît şi pentru practica tratamentelor termice.

Următoarele două părţi sînt dedicate în special problemelor practice de tratament termic ale oţelului. În partea a IV-a autorii se ocupă de particularităţile structurale şi de propietăţile lingourilor, ale semifabricatelor turnate, forjate şi laminate. Defectele ivite la aceste prefabricate prin tratament termic sînt destul de amănunţit redate.

Tratamentul termic superficial, tratamentul termo-chimic, cît şi procedeele de acoperire pentru protecţie a pieselor sînt expuse în partea a V-a.

În continuare, îndreptarul conţine caracterizarea diferitelor calităţi de oţeluri, pentru construcţii civile, pentru construcţii de maşini şi pentru scule. Un loc desebit îl ocupă în partea a VI-a unele calităţi de oţeluri de construcţii slab aliate, cu conţinut mai ridicat de cupru, sau de fosfor. În legătură cu oţelurile de scule obişnuite şi cele rapide, în partea a VIII-a se dau indicaţii cu privire la eficacitatea tratamentului termic sub zero grade al acestor oţeluri după călire.

În partea a IX-a s-a acordat o deosebită atenţie oţelurilor şi aliajelor cu proprietăţi fizice şi chimice deosebite (anticorozive, de antifricţiune, refractare, magnetice, electrotehnice ş.a.) utilizate într-o serie de construcţii speciale. Tot în cadrul acestei părţi, cititorul va găsi informaţii cu privire la unele aliaje dure, elaborate cu metodele metalurgiei pulberilor.

Partea a X-a prezintă structura şi proprietăţile fontei, autorul ocupîndu-se mai ales de fonta cenuşie obişnuită, precum şi de cea cu grafit nodular.

Ultima parte a îndreptarului este dedicată problemelor de tehnologie şi utilaj. Ea reflectă tendinţele actuale de perfecţionare ale practicii tratamentului termic.

Analizînd îndreptarul *Metalurgie fizică şi tratamente termice*, menţionăm şi unele chestiuni care au fost omise din cadrul lui şi a căror prezentare ar fi fost totuşi, după părerea noastră, necesară.

Astfel nu se pomeneşte nimic despre călirea în electrolit, deşi acest procedeu a fost recent elaborat de inginerul sovietic Iasnogorodski şi el este astăzi introdus cu succes în diferite ţări, între care şi ţara noastră. Problema naturii refractarităţii nu este de loc abordată în paginile acestei lucrări, deşi două capitole excepţional de bine elaborate (cap. 7 şi 42) se ocupă de oţelurile şi aliajele refractare şi de metodele de încercare a proprietăţilor mecanice ale lor la temperaturi înalte. În capitolul referitor la fonte ar fi trebuit să se prezinte şi diferitele defecte specifice ce pot apare la tratamentul termic al fontelor şi mai ales a celor cu grafit nodular.

Îndreptarul nu se ocupă deloc de problema influenţei radiaţiilor produse de dezagregări nucleare asupra proprietăţilor aliajelor feroase şi nu sînt prezentate măcar unele date cu privire la aliajele feroase utilizate la construcţia reactoarelor.

Expunerea făcută pe cele 1 200 de pagini ale îndreptarului constituie sinteza unui vast material acumulat din literatura corespunzătoare sovietică, americană, engleză, franceză, germană etc. Izvoarele sînt mai ales de dată recentă, astfel că îndreptarul conţine, fără îndoială, prezentarea celor mai noi realizări în domeniile respective. Teoriile, datele, diagramele şi schemele prezentate sînt, în general, însoţite de indicaţii bibliografice, redate la finele fiecărui capitol sau paragraf.

Deşi îndreptarul este opera unui colectiv mare, totuşi el se prezintă ca o lucrare omogenă şi bine închegată. Expunerea este clară, tabelele şi materialul grafic sînt corect şi explicit reproduse. Calitatea grafică a îndreptarului este excelentă.

Oamenii de ştiinţă, inginerii, tehnicienii şi studenţi metalurgi vor găsi în acest îndreptar un ajutor de neprecupeţit în munca lor. De aceea, după părerea noastră, traducerea în limba romînă cel puţin a unor capitole din cadrul acestei lucrări este foarte necesară. Astfel, noi credem, că, în cazul cînd traducerea integrală a îndreptarului ar fi practic imposibilă din cauza volumului deosebit de mare al său, trebuie traduse şi tipărite, împreună sau separat, cel puţin următoarele părţi : partea I, referitoare la metodele de încercare şi cercetare, partea a II-a, referitoare la structura metalelor şi aliajelor şi partea a IX-a, referitoare la oţeluri şi aliaje speciale.

B. Rotenstein

A. A. BOCIVAR, *Metallovedenie* (Metalurgie fizică). Metallurghizdat, Moscova, 1956, 494 pag.

A cincea ediţie, revăzută şi completată, a cărţii *Metalurgie fizică*, a cunoscutului savant sovietic, reprezintă un mod aparte de tratare a problemei legăturilor dintre structurile şi proprietăţile metalelor şi aliajelor.

Cartea este alcătuită din două părţi, una generală (teoria metalelor şi aliajelor) şi alta specială (aliajele tehnice).

În cele 16 capitole ale primei părţi, sînt expuse noţiunile fundamentale privitoare la proprietăţile specifice cristalelor metalice, solidificarea metalelor şi aliajelor din topituri, precum şi comportarea materialelor metalice la deformări plastice şi la tratamente termice.

Expunerea este descriptivă ,bazîndu-se pe interpretarea unui număr mare de fenomene, care însoţesc solidificarea şi prelucrarea mecanică şi termică a materialelor metalice ; generalizarea se face sub forma unor legi, după care se conduc şi pot fi prevăzute aceste fenomene, fără o deducere matematică bazată pe ipotezele şi pe legile termodinamicii. Aceasta, deoarece se consideră — după cum se arată în introducere — că studenţii, cărora le este adresat cursul, au cunoştinţele de fizică, chimie, chimie-fizică, cristalografie şi rezistenţa materialelor, necesare pentru a înţelege interpretarea diferitelor fenomene şi deci esenţa lor, legea generalizatoare.

Fără a se folosi formule matematice, sînt expuse, cu o claritate remarcabilă, ultimele cuceriri ale ştiinţei, în probleme fundamentale ale ştiinţei metalelor ca : cristalinitatea metalelor solide (cap. I) starea metalică (cap. II) structura cristalelor reale (cap. III) aplicînd aceste cunoştinţe la unele probleme practice de metalurgie fizică, structura lingourilor metalice şi defectele acestora (cap. V) şi comportarea la deformări şi recoaceri (cap. VI).

Formarea aliajelor binare sau ternare este examinată fără o tratare termodinamică a cineticii transformărilor de fază care au loc. După o expunere asupra diferitelor moduri de interacţiune a componenţilor aliajelor binare (cap. VII), sînt expuse diagramele de echilibru şi metodele de construire a lor (cap. VIII) precum şi diferite probleme legate de examinarea şi utilizarea acestor diagrame ca aplicarea regulei fazelor la analiza curbelor de încălzire şi răcire (cap. IX) structura aliajelor în funcţie de tipul de interacţiune între componenţi (cap. X) etc. În tratarea acestor probleme, sînt scoase în evidenţă unele aspecte noi şi interesante ca de exemplu : posibilitatea trasării teoretice a curbelor diagramei de echilibru, unele regularităţi în forma diagramelor de echilibru, despre precizia datelor diagramelor de echilibru şi limitele de aplicabilitate ale diferitelor diagrame. Folosind noţiuni noi, autorul indică paragrafele şi capitolele respective ca fiind facultative pentru studenţi.

În capitolul XII sînt tratate diagramele ternare, indicîndu-se şi metode simplificate pentru studiul lor.

Capitolul XIII cuprinde o expunere foarte interesantă asupra proprietăţilor tehnologice ale aliajelor, pe baza căreia se stabilesc criterii de alegere pentru diferitele aliaje, în funcţie de proprietăţile ce li se cer în serviciu. Acest capitol este asemănător capitolului XVI, în care se examinează o problemă pusă în spiritul modern al metalurgiei fizice ca ştiinţă a structurii şi proprietăţilor metalice : stabilirea căilor de obţinere a unui material metalic care să posede un mănunchi de proprietăţi cu valori ridicate şi dinainte stabilite, în limite cît mai restrînse. Acest capitol, care de fapt încheie prima parte a cărţii, reprezintă un model de tratare ştiinţifică a unei probleme tehnice moderne (obţinerea oţelurilor refractare).

În două capitole anterioare sînt date noţiuni asupra coroziunii metalelor (cap. XIV) şi tratamentele termice (cap. XV), necesare pentru a se putea studia apoi problema oţelurilor refractare.

În partea a doua, sînt examinate aliajele tehnice ale fierului, aluminiului, magneziului, cuprului, nichelului, titanului, zincului, staniului, plumbului, wolframului şi metalelor preţioase. În fiecare capitol — corespunzător cîte unuia dintre metalele enumerate — se dau indicaţii asupra aliajelor lor cu diferite elemente chimice, în scopul explicării, pe baza cunoştinţelor din prima parte a cărţii, a proprietăţilor diferitelor aliaje şi pentru stabilirea criteriilor de alegere a lor în funcţie de domeniul de întrebuinţare. De asemenea, se dau indicaţii despre diferite aliaje standardizate şi despre operaţiile tehnologice care li se aplică pentru a corespunde cerinţelor.

Cartea tratează probleme importante ale metalurgiei fizice, la un nivel înalt şi cu o claritate remarcabilă. Pentru a reuşi acest lucru, se abordează un număr restrîns de probleme, a căror examinare să permită stabilirea unor legi, pe baza cărora să poată fi explicate şi alte proprietăţi ale materialelor metalice, care nu sînt examinate în carte. În acest sens, în introducere, se arată că lucrarea este întocmită considerînd că, după studierea cursului de metalurgie fizică, studenţii vor audia cursuri de tratamente termice, fizica metalelor, roentgenografie, coroziune, teoria plasticităţii şi rezistenţei metalelor, precum şi cursuri tehnologice de turnătorie, prelucrarea metalelor prin deformări plastice şi prin aşchiere, sudură, metalurgia pulberilor etc.

Prin nivelul ştiinţific înalt, şi prin claritatea cu care sînt tratate problemele, prin aspectele noi şi moderne, examinate în paragrafele facultative, cartea este foarte interesantă, nu numai pentru studenţi, ci pentru oricine lucrează în domeniul tehnicii şi ştiinţei metalelor.

T. Dulămiţă

RICHARD M. BOZORTH, *Ferromagnetizm* (Feromagnetism). Izdatelstvo Inostranoi Literaturi, 1956, 784 pag.

Apariţia monografiei *Feromagnetism* a cunoscutului om de ştiinţă Richard M. Bozorth a trezit un interes deosebit în cercul cititorilor, interes determinat în primul rînd de faptul că autorul a reuşit să prezinte, într-o formă simplă, cu claritate, un mare număr de probleme legate de teoria şi practica feromagnetismului, probleme care după cum remarcă chiar autorul interesează în egală măsură atît pe cercetătorii care studiază natura fenomenelor feromagnetice cît şi pe fizicienii şi inginerii care se îndeletnicesc cu obţinerea materialelor magnetice şi folosirea lor în diferite ramuri ale tehnicii.

Materialul cărţii este grupat în două părţi : în prima parte sînt descrise materialele feromagnetice, iar în a doua, natura fenomenelor magnetice.

Prezentarea acestor două aspecte ale feromagnetismului sub o formă unitară reflectă conţinutul şi caracterul dezvoltării ştiinţei feromagnetismului, dezvoltare care se realizează prin contribuţia comună a fizicienilor şi metalurgiştilor.

În capitolele I şi II sînt prezentate mărimile magnetice care caracterizează substanţele feromagnetice precum şi factorii care influenţează proprietăţile magnetice ale materialelor dîndu-se în acelaşi timp şi unele noţiuni ce privesc elaborarea, prelucrarea şi tratamentul termic al materialelor magnetice.

Mai departe în capitolele III — IX sînt expuse numeroase cunoştinţe privind structura şi proprietăţile metalelor şi aliajelor magnetice. Descrierea acestor materiale. se face pe baza diagramelor de echilibru, dîndu-se numeroase date ce privesc cinetica de formare a structurilor precum şi legătura dintre proprietăţi şi structură.

O atenţie deosebită este acordată prezentării rezultatelor cercetărilor cu raze X, privind structura fină a fazelor metalice şi a feriţilor.

În continuare în capitolele X — XVIII sînt expuse ideile de bază ale teoriei moderne a magnetismului.

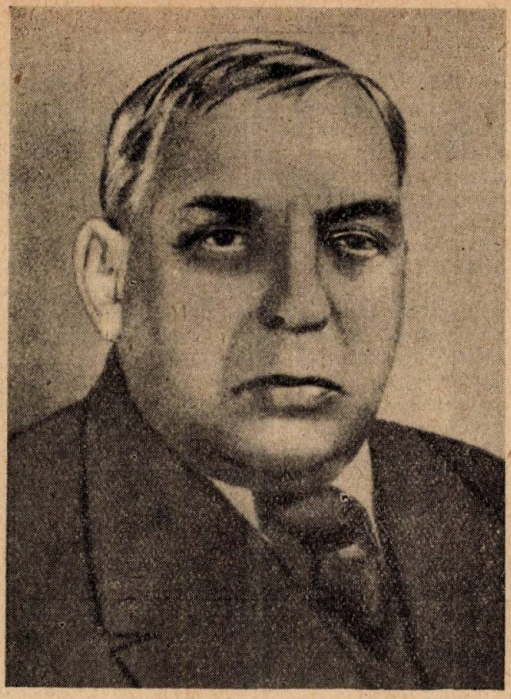
Cu această ocazie autorul a acordat o deosebită atenţie atît problemelor legate de natura dia-, para- şi feromagnetismului, cît şi celor ce privesc magnetizarea tehnică a corpurilor feromagnetice. S-a analizat în special rolul anizotropiei magnetice, magnetostricţiunii, tensiunilor şi neomogenităţilor structurale în determinarea proprietăţilor magnetice, ale materialelor metalice.

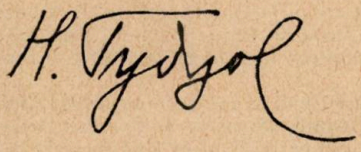
Confruntarea diferitelor teorii cu rezultatele experimentale precum şi numeroasele scheme de instalaţii descrise cu această ocazie dau un aspect deosebit de interesant acestor capitole.

În capitolul XVIII sînt expuse problemele de bază ale magnetodinamicii, iar în ultimul capitol, capitolul XIX, sînt descrise metodele de măsurare a proprietăţilor magnetice.

Prin problemele abordate şi modul lor de tratare această carte prezintă, pentru cei interesaţi, o bază suficientă pentru studierea feromagnetismului, iar pentru cei care doresc să aprofundeze anumite aspecte, cartea conţine numeroase indicaţii bibliografice.

N. Geru





ACADEMICIAN **NIKOLAI TIMOFEIEVICI GUDȚOV**

La 28 ianuarie 1957, după o lungă și grea suferință, a încetat din viață profesorul Nikolai Timofeievici Gudțov, membru activ al Academiei de Științe a U.R.S.S.

N. T. Gudțov a lucrat aproape o jumătate de veac pentru dezvoltarea științei metalelor. Istoria metalurgiei fizice contemporane este strîns legată de numele său. Lui i se datoresc numeroase studii privitoare la oțeluri speciale, transformări în stare solidă, natura soluțiilor solide, structura lingourilor de oțel, principiile alierii oțelurilor ș.a.

N. T. Gudțov s-a născut la 13 noembrie 1885, dintr-o familie de învățători, în orașul Meșciovsck, regiunea Koluga din U.R.S.S. În 1912, el a terminat studiile la Institutul politehnic din Petersburg devenind inginer metalurg.

Imediat după terminarea studiilor, N. T. Gudțov a intrat în una din marile uzine din același oraș, unde a continuat să lucreze timp de 13 ani. Atît în cursul acestei perioade, cît și ulterior, N. T. Gudțov a desfășurat și o activitate tehnică colaterală fiind membru în diferite comisii și consilier pentru probleme de metalurgie la unele mari uzine din U.R.S.S.

Din 1940, el a participat la activitatea unor instituții centrale din U.R.S.S. fiind membru al comisiei tehnico-științifice a Ministerului siderurgiei, consultant al Institutului central de cercetări științifice al Ministerului siderurgiei, consultant al Institutului de cercetări științifice al Ministerului mașinilor de transport, membru al comisiei tehnice a aceluiași minister etc.

Paralel cu această muncă tehnică, N. T. Gudţov a avut o activitate pedagogică deosebit de bogată. Începînd ca simplu colaborator, el devine în 1920 lector, iar în 1930 este numit profesor la Institutul politehnic din Leningrad. Din 1943 pînă în 1956, el a condus catedra de Metalurgie fizică şi Tratamente termice a Institutului de oţel „Stalin" din Moscova. Mai bine de 35 ani, N. T. Gudţov a fost educatorul entuziast al tinerilor ingineri şi cercetători, specialişti în Metalurgie fizică şi tratamente termice. El a creat primele cursuri de Metalurgie fizică şi tratamente termice din U.R.S.S. *Oţelul special, proprietăţile, structura, tratamentul termic şi utilizarea sa* (19_0—1928) şi *Tratamentul termic al oţelului* (1924—1932).

Activitatea ştiinţifică a academicianului N. T. Gudţov a fost cu adevărat prodigioasă. Primele sale lucrări au apărut în 1911—1912, în *Revista asociaţiei metalurgiştilor ruşi*, în redacţia căreia a lucrat sub conducerea renumitului metalurg, acad. M. A. Pavlov.

Din primii ani, a acordat o desosebită atenţie problemelor structurii oţelului, proprietăţilor sale şi influenţei elementelor de aliere. Astfel, în 1924—1926, — singur, sau împreună cu colaboratori — el a publicat lucrări în problema procesului de călire a blocurilor mari de oţel, în aceea a influenţei cromului asupra proprietăţilor iuvarului, a influenţei tratamentelor termice asupra modificărilor structurale ş.a.

În 1927, a apărut importanta lucrare *Studiul roentgenografic al structurii oţelului carbon* a lui N. T. Gudţov, scrisă în colaborare cu G. V. Kurdiumov şi N. I. Seliakov. Aceasta este lucrarea în care se comunică pentru prima oară descoperirea reţelei tetragonale în oţelul călit. Lucrarea şi-a păstrat valoarea pînă şi astăzi, fiind menţionată de cercetătorii din lumea întreagă.

În anii de după 1927, N. T. Gudţov face numeroase comunicări despre influenţa elementelor de aliere asupra structurii şi proprietăţilor oţelului carbon, despre structura, proprietăţile şi transformările în stare solidă ale oţelurilor rapide, precum şi în legătură cu studii ale proceselor ce au loc la revenirea oţelului călit. N. T. Gudţov a publicat astfel aproape 100 lucrări ştiinţifice.

Datorită activităţii sale ştiinţifice, tehnice şi pedagogice, comisia superioară de atestaţiuni a Ministerului Învăţămîntului superior din U.R.S.S. îi acordă, în 1934, titlul de doctor în ştiinţe tehnice, fără susţinerea vreunei dizertaţii.

În 1939, N. T. Gudţov a fost ales membru al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., în secţia de ştiinţe tehnice şi în secţia de ştiinţe chimice. Totodată, el a devenit şi conducătorul secţiei de metalurgie fizică a metalelor feroase din Institutul de cercetări metalurgice al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

El a emis ipoteze şi teorii noi, în legătură cu histerezisul punctelor critice ale aliajelor fier-carbon, deplasarea concentrată, *negativă*, a atomilor de carbon în austenită la formarea structurii wiedmanstätten, *rezistenţa mediului* de transformare la formarea fulgilor şi la apariţia perioadei de incubaţie în transformarea izotermă a austenitei, modificarea legăturilor interatomice la globularea cenentitei etc.

Activitatea lui N. T. Gudţov s-a concretizat şi prin elaborarea de oţeluri de noi compoziţii. Astfel, lui şi elevilor săi i se datoresc oţelul rapid cu conţinut scăzut de wolfram, oţelul rapid crom-vanadiu, oţeluri slab aliate pentru construcţii civile şi maşini, oţeluri şi aliaje refractare şi anticorozive etc. Împreună cu colaboratorii săi, acad. N. T. Gudţov a creat noi mijloace de cercetare, cum sînt : instalaţia pentru măsurarea microdurităţii metalelor şi aliajelor în vid la temperaturi înalte, microscopul pentru cercetarea metalelor şi aliajelor la temperaturi înalte etc.

Nikolai Timofeievici Gudţov a creat o şcoală de metalurgie fizică şi tratamente termice a metalelor şi a format numeroşi candidaţi şi doctori în ştiinţe tehnice. Printre aceştia, se numără cunoscuţii cercetători I. S. Gaev, C. A. Kozeev, S. F. Iurev, B. B. Guliaev, ş.a.

Nikolai Timofeievici Gudţov a desfăşurat şi o intensă activitate redacţională, la numeroase reviste de specialitate din U.R.S.S. Sub redacţia sa, au apărut de asemenea nenumărate colecţii de articole, traduceri din limbi străine, manuale pentru studenţi, îndreptare tehnico-ştiinţifice. Tot sub îndrumarea lui, au apărut valoroasele îndreptare *Oţelul de construcţii* — 1947 şi *Metalurgie fizică şi tratamente termice* — 1956.

În decurs de mulţi ani, el a fost preşedintele Asociaţiei tehnico-ştiinţifice a inginerilor metalurgişti din U.R.S.S. şi a condus secţia de metalurgie fizică din Asociaţia pentru răspîndirea cunoştinţelor ştiinţifice şi politice.

Nikolai Timofeievici Gudţov va fi totdeauna un exemplu luminos de om de ştiinţă care şi-a închinat toată viaţa muncii neprecupeţite pentru progresul ştiinţific şi tehnic.

Dispariția academicianului N. T. Gudțov este o mare pierdere pentru știința metalurgică mondială. Învățătura sa rămîne o moștenire de neprecupețit, care va inspira dezvoltarea mai departe a Științei metalelor.

În inimile tuturor celor care l-au cunoscut și au crescut sub grija sa, se va păstra amintirea neștearsă a savantului pasionat, a cercetătorului neobosit, a învățătorului entuziast și a omului totdeauna apropiat, care a fost Nikolai Timofeievici Gudțov.

Colaboratorii centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. simt, alături de cercetătorii sovietici, durerea pierderii marelui savant metalurg Nikolai Timofeievici Gudțov.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul I 1956

INDEX ALFABETIC

	Nr.	Pag.
MANTEA ŞT. şi VANCI GH., Realizările şi perspectivele industriei miniere şi metalurgice din R.P.R.	1	11
NEGRESCU TR. TRAIAN, Cuvînt înainte	1	7
METALURGIE FIZICĂ		
CORNEA IRINA, Contribuţii la studiul rezistenţei la coroziune a fantelor cu grafit nodular	1	37
DAN GEORGETA şi PROTOPOPESCU AURELIA, Studiu asupra factorilor care influenţează mărimea grăuntelui în aliaje de magneziu în vederea obţinerii unui grăunte fin	1	21
ROTENŞTEIN B., Contribuţie la studiul proprietăţilor oţelului de construcţii slab aliat pe bază de mangan-molibden	2	261
SOFRONI L., Curbele de răcire ale fontei cu grafit nodular	2	241
METALURGIE EXTRACTIVĂ		
GRIGORIU L. şi SEBASTIAN I., Recuperarea bioxidului de sulf din gazele sărace de la metalurgia neferoasă. Nota I	2	305
ISPAS M., Reducerea minereurilor de fier, siderite şi limonite, din R.P.R.	1	65
LUPU AL. şi BOIANGIU ANA, Extragerea nichelului pe cale hidrometalurgică din minereurile din R.P.R. Procedeul amoniacal	1	75
LUPU AL. şi GRIGORIU L., Contribuţii la problema extragerii niobiului şi tantalului din minereuri din R.P.R.	2	297
NEGRESCU TR. TRAIAN, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. III. Capacitatea de absorbţie pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$, în stare lichidă, la 1460 şi 1550°C	1	49
NEGRESCU TR. TRAIAN, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt IV. Influenţa adaoselor de MgO asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, în stare lichidă la 1525 şi 1575°C	2	283
METALURGIA PULBERILOR		
DAN G., ŞTEFAN O. şi PROTOPOPESCU A., Studii experimentale în vederea stabilirii condiţiilor de obţinere a fierului poros pentru cuzineţi	2	325
PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE		
FISCHGOLD R., Cercetare asupra condiţiilor de prindere în laminare	1	119
MICULESCU R., BERCU S. şi DRĂGAN I., Determinarea lăţirii libere a metalelor neferoase în cazul laminării cu cilindri necalibraţi	1	107
MICULESCU R., BERCU S., FISCHGOLD R. şi DRĂGAN I., Contribuţii la rezolvarea problemei laminării tablelor subţiri din oţel refractar	2	339
MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE		
BĂDESCU R. şi VANCI GH., Contribuţii la problema cianurării continue a minereurilor aurifere	1	173
BRANISKI AL., Refractaritatea sistemului serpentină dolomită	1	197

	Nr.	Pag.
BRANISKI AL., SINIANSKY V. şi CLEPER C., Produse refractare termoizolantedin zguri metalurgice	2	369
HUBER PANU I. şi GEORGESCU BUJOR, Variaţia indicilor tehnologici ai flotaţiei în funcţie de durata procesului în cazul producerii unui singur concentrat	1	149
SUPERCEANU C., Studiu microscopic al zgurilor cuprifere din haldele vechi din Banat	2	353
VANCI GH., POPA TH. şi ION I., Contribuţii la problema valorificării cromitelor sărace din Banat	2	349

METODE DE STUDIU PENTRU MATERIILE PRIME ŞI PRODUSE METALURGICE

BUZINCU JEANA şi NICOLAID MARIA., Determinarea conţinutului de magneziu din fontele cu grafit nodular pe cale spectrografică	1	217

ENERGIE ATOMICĂ

MANTEA ŞT., Metalurgia şi energia atomică	2	379

NOTE

MANTEA ŞT., Aspecte metalurgice de la conferinţa internaţională asupra folosirii energiei atomice în scopuri paşnice	1	229

RECENZII ŞI INFORMAŢII

BUNIN K. P., TARAN I. N. şi CERNOVOL A. V. *Ciugun s sarovidnim grafitom* (Fonta cu grafit nodular), de Sofroni L	2	389
RĂU AL. şi TUDORICĂ S., *Metalurgia oţelului*, de Ştefănescu Claudiu	2	398
ROTHERY WILLIAM HUME, *Atomnaia teoria dlia metallurgov* (Teoria atomică pentru metalurgişti), de Dulămiţă T.	1	233
UMANSKI I. S, şi colaboratori, *Fiziceskoe metallovedenie* (Bazele fizice ale metalurgiei fizice), de Dulămiţă T.	1	234

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том I 1956

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	№	Стр
МАНТЯ Ш. и ВАНЧИ Г., Достижения и перспективы горной и металлургической промышленности в РНР	1	11
НЕГРЕСКУ Т. Т., Предисловие	1	7
ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ДАН Ж. и ПРОТОПОПЕСКУ А.. Исследование факторов, влияющих на величину зерна в магниевых сплавах с целью получения мелкозернистой структуры	1	21
КОРНЯ И., К исследованию коррозионной устойчивости чугунов с шаровидным графитом	1	37
РОТЕНШТЕЙН Б., К исследованию свойств низколигированной марганцево-молибденовой строительной стали	2	261
СОФРОНИ Л., Кривые охлаждения чугуна с содержанием узловатого графита	2	241
ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ГРИГОРИУ Л. и СЕБАСТИАН И., Рекуперация сернистого ангидрида из бедных газов цветной металлургии. Сообщение I	2	305
ИСПАС М., Восстановление железных руд, сидеритов и лимонитов в РНР	1	65
ЛУПУ А. и БОЯНДЖИУ А., Извлечение никеля гидрометаллургическим путем из руд РНР. Аммиачный метод	1	75
ЛУПУ А. и ГРИГОРИУ Л., К вопросу извлечения ниобия и тантала из руд РНР	2	297
НЕГРЕСКУ Т. Т., Обессеривающая способность шлаков доменных печей. III. Способность шлаков системы SiO_2—Al_2O_3—CaO в жидком состоянии поглощать серу при 1 460 и 1 550°	1	49
НЕГРЕСКУ Т. Т., Обессеривающая способность доменных шлаков. IV. Влияние добавок MgO на обессеривающую способность шлаков системы SiO_2—CaO—Al_2O_3 в жидком состоянии при температурах 1 525 и 1 575°	2	283
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ДАН Ж., ШТЕФАН О. и ПРОТОПОПЕСКУ А., Опытные исследования с целью установления условий получения пористого железа для вкладышей	2	325

	№	Стр
ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ		
МИКУЛЕСКУ Р., БЕРКУ С. и ДРЭГАН И., Определение свободного уширения цветных металлов при прокатке некалиброванными валками	1	107
МИКУЛЕСКУ Р., БЕРКУ С., ФИШГОЛД Р. и ДРЭГАН И., К вопросу о разрешении проблемы тонких листов из огнеупорной стали	2	339
ФИШГОЛД Р., Исследование условий захвата при прокатке	1	119
РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
БРАНИСКИ А., Огнеупорность системы серпентин-доломит	1	197
БРАНИСКИ А., СИНИАНСКИ В. и КЛЕПЕР К., Теплоизоляционные огнеупорные изделия из металлургических шлаков	2	369
БЭДЕСКУ Р. и ВАНЧИ Г., К вопросу непрерывного цианирования золотоносных руд	1	173
ВАНЧИ Г., ПОПА Т. и ИОН И., К вопросу использования бедных хромитов Баната	2	349
ГУБЕР ПАНУ И. и ДЖОРДЖЕСКУ Б., Изменения технологических показателей флотации в зависимости от длительности процесса при производстве единственного концентрата	1	149
СУПЕРЧАНУ К., Микроскопические исследования медьсодержащих шлаков из старых отвалов в Банате	2	353
МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СЫРЬЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ		
БУЗИНКУ Ж. и НИКОЛАИД М., Определение содержания магния в чугунах с узловатым графитом спектрографическим путем	1	217
АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ		
МАНТЯ Ш., Металлургия и атомная энергия	2	379
ЗАМЕТКИ		
МАНТЯ Ш., Металлургические вопросы на Международной конференции по использованию атомной энергии в мирных целях	1	229
РЕЦЕНЗИИ		
БУНИН К. П., ТАРАН Ю. Н. и ЧЕРНОВОЛ А. В., Чугун с шаровидным графитом (Софрони Л.)	2	389
РОТЕРИ ВИЛЬЯМ ХУМЕ, Атомная теория для металлургов (Дулэмицэ Т.)	1	233
РЭУ А. и ТУДОРИКЭ С., Металлургия стали (Штефэнеску Клаудиу)	2	398
УМАНСКИЙ И. С. и сотрудники, Физическое металловедение (Дулэмицэ Т.)	1	234

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tomel I 1956

INDEX ALPHABÉTIQUE

	No.	Page
MANTEA ŞT. et VANCI GH., Les réalisations et les perspectives de l'industrie minière et métallurgique de la République Populaire Roumaine	1	11
NEGRESCU TR., TRAIAN, Avant-propos	1	7
MÉTALLURGIE PHYSIQUE		
CORNEA IRINA, Contribution à l'étude de la résistance à la corrosion des fontes à graphite nodulaire	1	37
DAN GEORGETA ET PROTOPOPESCU AURELIA, Étude sur les facteurs qui déterminent les dimensions du grain dans les alliages de magnésium, en vue d'obtenir un grain fin	1	21
ROTENŞTEIN B., Contribution à l'étude des propriétés de l'acier de construction, faiblement allié, à base de manganèse - molybdène	1	261
SOFRONI L., Courbes de refroidissement de la fonte à graphite nodulaire	2	241
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
GRIGORIU L. et SEBASTIAN I., Récupération du bioxyde de soufre des gaz pauvres de la métallurgie non ferreuse. Note I	2	305
ISPAS M., Sur la réduction des minerais de fer, sidérites et limonites, de la République Populaire Roumaine	1	65
LUPU AL. et BOIANGIU ANA, Extraction du nickel, par voie hydrométallurgique, des minerais de la République Populaire Roumaine. Le procédé ammoniacal	1	75
LUPU AL. et GRIGORIU L., Contribution au probléme de l'extraction du niobium et du tantale des minerais de la République Populaire Roumaine	2	297
NEGRESCU TR. TRAIAN, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. III. Sur la capacité d'absorption, pour le soufre, des laitiers du système $SiO_2-Al_2O_3-CaO$, à l'état liquide, aux températures de 1460°C et 1550°C	1	49
NEGRESCU TR. TRAIAN, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. IV. Influence des additions de MgO sur le pouvoir désulfurant des laitiers du système $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, à l'état liquide, aux températures de 1525°C et 1575°C	2	283
MÉTALLURGIE DES POUDRES		
DAN G., ŞTEFAN O. et PROTOPOPESCU A., Études expérimentales en vue de déterminer les conditions d'obtention du fer poreux pour coussinets	2	325
FAÇONNAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES		
FISCHGOLD R., Recherches sur les conditions d'accrochage (de contact) au laminage	1	119
MICULESCU R., BERCU S. et DRĂGAN I., Détermination de l'élargissement libre des métaux non ferreux dans le cas du laminage par cylindres non calibrés	1	107

	Page	No.
MICULESCU R., BERCU S., FISCHGOLD R. et DRĂGAN I., Contribution à la résolution du problème du laminage des tôles minces d'acier réfractaire	2	339

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

BĂDESCU R. et VANCI GH., Contribution au problème de la cyanuration continue des minerais aurifères	1	173
BRANISKI AL., La réfractairité du système serpentine-dolomie	1	197
BRANISKI AL., SINIANSKY V. et KLEPER C., Produits réfractaires thermo-isolants créés à partir des laitiers métallurgiques	2	369
HUBER PANU I. et GEORGESCU BUJOR, Variation des indices technologiques de flottation en fonction de la durée du processus, lorsqu'il s'agit de produire un seul concentré	1	149
SUPERCEANU C., Etude microscopique des laitiers cuprifères des vieilles haldes du Banat	2	353
VANCI GH., POPA TH. et ION I., Contribution au problème de la valorisation des chromites pauvres du Banat	2	349

MÉTHODES D'ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES ET DES PRODUITS MÉTALLURGIQUES

BUZINCU JEANA et NICOLAID MARIA, Détermination de la teneur en magnésium des fontes à graphite nodulaire par voie spectroscopique	1	217

ÉNERGIE ATOMIQUE

MANTEA ST., La métallurgie et l'énergie atomique	2	379

NOTES

MANTEA ST., Aspects métallurgiques de la Conférence internationale pour l'utilisation pacifique de l'énergie atomique	1	229

COMPTES RENDUS

BOUNINE K. P., TARAN I. U. N. et TCHERNOVOL A. V., *Tchougoune ssarovidnym grafitom* (La fonte à graphite nodulaire), par Sofroni L.	2	389
RĂU AL. et TUDORICĂ S., *La métallurgie de l'acier*, par Ştefănescu Claudiu	2	398
ROTHERY WILLIAM HUME, *Atomnaia teoria dlia métallurgov* (La théorie atomique pour les métallurgistes), par Dulămiţă T.	1	233
OUMANSKI I. S. et collaborateurs, *Fizitcheskoé métallovédénié* (Les bases scientifiques de la métallurgie physique), par Dulămiţă T.	1	234

F 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL II

1957

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

A DUPLUMC ERE-AKCIÓ
KERETÉBEN ÁTENGÉDTE
A MTA; KÖZP. KÖNYVTÁRA

3

ANUL II

1957

BUD. PESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil ; ȘT. MANTEA ; GH. VANCI ; TR. DUMITRESCU ; S. BERCU ; I. CORNEA

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul II, nr. 3 1957

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZCĂ

M. PROTOPOPESCU, Despre cinetica fenomenului de pre-precipitare într-un aliaj de tip duralumin 221

D. RAŞEEV, Unele probleme ale cineticii transformărilor izotermice în stare solidă la fonte cu grafit nodular. Grafitizarea, formarea austenitei, descompunerea perlitei 241

METALURGIE EXTRACTIVĂ

TRAIAN TR. NEGRESCU, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. VI. Capacitatea de absorbţie, pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—MnO, în stare lichidă, la 1425 °C. 265

I. TRIPŞA, Contribuţii la studiul experimental al viscozităţii zgurilor Martin bazice. I. Studiul viscozităţii şi conductivităţii zgurilor bazice în laborator 289

M. ISPAS, Studiul unor minereuri de fier sărace şi silicioase din R.P.R. . . . 311

GL. ŞTEFĂNESCU, V. VINEŞ şi L. SOFRONI, Folosirea fontei cu grafit nodular în construcţia maşinilor agricole 321

METALURGIA PULBERILOR

I. ATANASIU şi A. CĂLUŞARU, Asupra obţinerii electrolitice a pulberilor metalice 337

PRELUCRAREA MATERIALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

R. MICULESCU, Contribuţii la îmbunătăţirea procesului tehnologic de fabricaţie a bandajelor la C. M. Reşiţa 351

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

A. IANU, D. TOTOESCU, A. STECLACI şi V. BĂDICĂ, Studiu asupra valorificării gabrourilor de la Ciungani 361

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE

T. DULĂMIŢĂ, Cu privire la unele probleme de teorie a structurii şi proprietăţilor mecanice ale metalelor 375

RECENZII 383

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome II, n° 3 1957

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

M. PROTOPOPESCU, Cinétique du phénomène de pré-précipitation dans un alliage du type duralumin 221

D. RAŞEEV, Quelques problèmes de la cinétique des transformations isothermes, à l'état solide, de la fonte à graphite nodulaire. Graphitisation, formation de l'austénite et décomposition de la perlite 241

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau. VI. Capacité d'absorption pour le soufre, des laitiers du système SiO_2–CaO–MnO, à l'état liquide, à 1425 °C 265

I. TRIPŞA, Contribution à l'étude expérimentale de la viscosité des laitiers Martin basiques. I. Étude de laboratoire de la viscosité et de la conductivité des laitiers basiques 289

M. ISPAS, Étude de quelques minerais de fer pauvres et siliceux de la République Populaire Roumaine 311

GL. ŞTEFĂNESCU, V. VINEŞ şi L. SOFRONI, Emploi des fontes à graphite nodulaire à la construction des machines agricoles 321

MÉTALLURGIE DES POUDRES

I. ATANASIU et A. CĂLUŞARU, Sur l'obtention des poudres métalliques par voie électrolytique 337

FAÇONNAGE DES MATÉRIAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. MICULESCU, Contribution à l'amélioration du processus technologique de fabrication des bandages au Combinat métallurgique Reşiţa 351

MINÉRAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

A. IANU, D. TOTOESCU, A. STEGLACI et V. BĂDICĂ, Étude sur la mise en valeur des Gabbros de Ciungani 361

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

T. DULĂMIŢĂ, Quelques problèmes de théorie de la structure des métaux et de leurs propriétés mécaniques 375

COMPTES RENDUS 383

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том II, № 3 1957

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

МАРИУС ПРОТОПОПЕСКУ, К вопросу о кинетике явления «до-выделения» в одном сплаве типа дюралюмина 221

Д. РАШЕЕВ, Некоторые вопросы кинетики изотермических превращений чугунов с шаровидным графитом в твердом состоянии. Графитизация, образование аустенита, разложение перлита . . . 241

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ТРАЯН Т. НЕГРЕСКУ, Обессеривающая способность доменных шлаков. VI. Абсорбционная способность серы шлаков системы SiO_2-CaO-MnO в жидком состоянии при 1 425° 265

ИОСИФ ТРИПША, К вопросу об экспериментальном исследовании вязкости основных мартеновских шлаков. I. Лабораторное исследование вязкости и электропроводности основных шлаков . . . 289

М. ИСПАС, Исследование руд с низким содержанием железа и высоким содержанием кремния 311

К. ШТЕФЭНЕСКУ, В. ВИНЕШ и Л. СОФРОНИ. Применение чугуна с шаровидным графитом в конструкции сельскохозяйственных машин 321

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

И. АТАНАСИУ и А. КЭЛУШАРУ, К получению металлических порошков путем электролиза 337

ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Р. МИКУЛЕСКУ, К вопросу об улучшении технологического процесса производства бандажей на Металлургическом Комбинате Решица 351

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А. ЯНУ, Д. ТОТОЕСКУ, А. СТЕКЛАЧИ и В. БЭДИКЭ, Исследование об освоении габбро из Чунгани 361

ДИСКУССИИ И НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

Т. ДУЛЭМИЦЭ, Некоторые теоретические вопросы структуры и механических свойств металлов 375

РЕЦЕНЗИИ 383

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

DESPRE CINETICA FENOMENULUI DE PRE-PRECIPITARE ÎNTR-UN ALIAJ DE TIP DURALUMIN*)

DE

M. PROTOPOPESCU

Între aliajele uşoare cu baza de aluminiu, aliajele de tip duralumin, ocupă un loc important în tehnică, datorită susceptibilităţii lor pronunţate de a se durifica structural în urma unor tratamente termice adecvate.

Condiţia primordială pentru durificarea structurală constă în obţinerea unei soluţii solide suprasaturate, în stare de echilibru metastabil, capabilă să se descompună ulterior prin precipitarea unor faze intermetalice, la un înalt grad de dispersie.

STADIUL ACTUAL AL PROBLEMEI

Aluminiul este un metal care nu prezintă modificaţii alotropice şi datorită configuraţiei electronice şi a razei atomice destul de mari ($r_a = 1{,}43$ Å) nu formează serii continui de soluţii solide cu nici un element [1]. Are tendinţă de a forma, cu multe metale, compuşi intermetalici care prezintă un domeniu restrîns de faze intermediare. Deosebit de importante pentru tehnică sînt aliajele aluminiului cu acele metale care au o solubilitate parţială în stare solidă şi devin susceptibile de tratament termic. Aliajele industriale se bazează pe porţiuni din diagramele de echilibru în partea dinspre aluminiu. Trecîndu-se peste o anumită limită, aliajele îşi pierd interesul ca plasticitate şi greutate specifică şi nu se mai folosesc.

Sînt destul de puţine metale care prezintă o solubilitate parţială în aluminiul solid. Factorul de dimensiune ionică şi concentraţie electro-

*) Acest articol redă o parte din capitolul III a lucrării de dizertaţie pentru obţinerea titlului de candidat în ştiinţe tehnice, susţinută de autor la Institutul Politehnic-Bucureşti în 25 aprilie 1957. Conducător ştiinţific Acad. prof. Traian Negrescu căruia îi aduc şi pe această cale cele mai respectuoase mulţumiri.

nică, joacă un rol mai activ chiar decît izomorfismul sistemelor de cristalizare [2].

Curbele care redau limita de solubilitate în stare solidă în funcție de temperatură pentru metalele cele mai solubile în aluminiu au aspectul din figura 1.

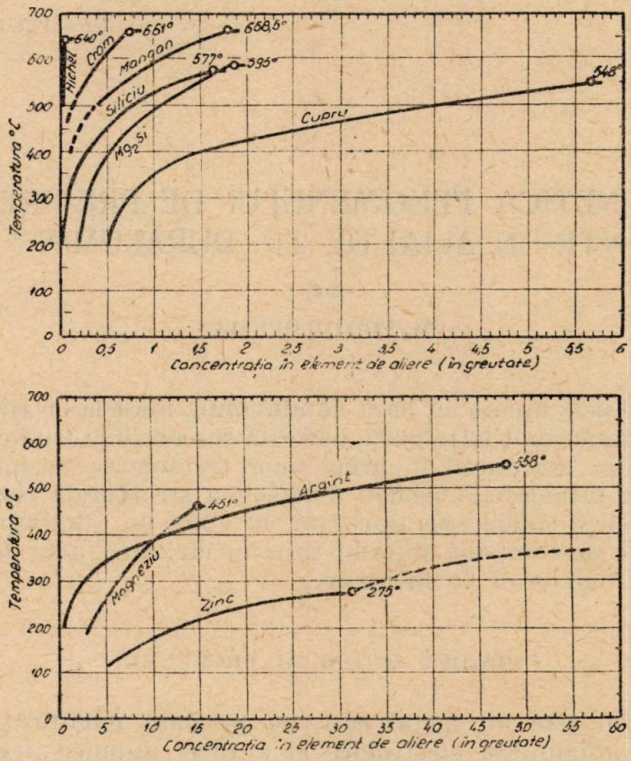


Fig. 1. — Curbele de solubilitate în stare solidă ale diferitelor elemente de aliere în aluminiul metalic (după C. Panseri [3]).

Această limită de solubilitate se poate determina prin aplicarea ecuației lui Le Châtelier

$$\ln_e C = -\frac{Q}{R.T} + K,$$

care dă relația între concentrația C, exprimată în procente atomice, în element de aliere reținut în soluția solidă la echilibru termic și inversul temperaturii absolute ;

Q este căldura latentă de dizolvare ;

R este constanta gazelor.

Aplicîndu-se această relație pentru aliajele binare cu baza de aluminiu s-a observat că solubilitatea în stare solidă a diferitelor metale se înscrie pe niște drepte de pante diferite dar care converg spre un punct unic, așa cum se observă în figura 2.

Astfel, cunoscîndu-se poziția punctului de convergență și determinîndu-se experimental un singur punct la o anumită temperatură, se poate calcula mult mai exact concentrația de echilibru a soluției solide în elementul de aliere respectiv, decît din diagramele de echilibru.

Pentru curba de solubilitate a cuprului ecuația devine

$$\log C_{Cu} = 1{,}00 - \frac{2150}{T}.$$

De aici se poate calcula valoarea energiei de dizolvare a unui mol de cupru într-o cantitate infinit de mare de aluminiu solid, găsindu-se egală cu 9,8 kcal.

După determinări mai precise efectuate de Borelius [5] ecuația devine

$$\log C_{Cu} = 1{,}61 - \frac{2650}{T}$$

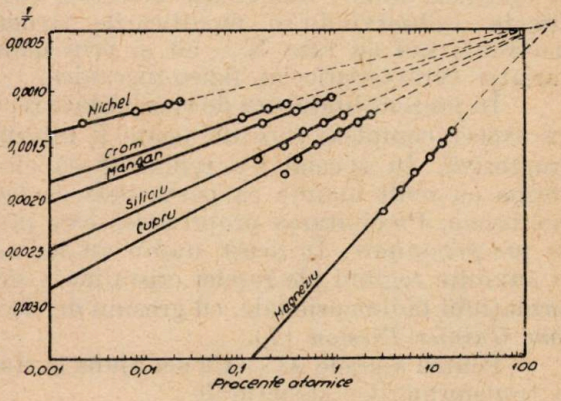


Fig. 2. — Curbele de solubilitate în stare solidă ale diferitelor elemente de aliere în aluminiu metalic, înscrise în coordonate $\log C$ și $\frac{1}{T}$ (după W. L. Fink și H. R. Freche [4]).

și căldura de dizolvare a unui mol de cupru în aluminiul metalic devine de 12,1 kcal.

Aceste calcule sînt utile pentru a se aprecia variația de solubilitate în stare solidă, adică susceptibilitatea de tratament termic. Efectul tratamentului termic va fi cu atît mai marcant cu cît panta curbei de solubilitate este mai abruptă, cu cît faza care precipită este mai dură și cu cît gradul de dispersie este mai accentuat.

Dacă viteza de răcire este suficient de mică, componentul în exces se separă ca a doua fază în timpul procesului de răcire. Faza secundară poate fi

— un compus intermetalic : $CuAl_2$, Mg_2Al_3, Al_6Mn, Mg_2Si...,

— o altă soluție solidă : Al + Ag, Al + Zn...

Răcirea rapidă a aliajului, încălzit în prealabil la o temperatură deasupra limitei de solubilitate și menținut un timp suficient pentru omogeneizarea soluției solide, fixează la temperatura obișnuită o soluție solidă suprasaturată. Aceasta fiind instabilă din punct de vedere termodinamic, are tendință să se descompună cu timpul.

Într-unele aliaje, primele stadii de descompunere pot să se producă chiar la temperatura obișnuită, *îmbătrînire naturală*, într-altele numai

la anumite temperaturi intermediare, *maturare*. În ambele cazuri, transformările interne duc la modificări considerabile ale valorilor numerice ale caracteristicelor fizico-mecanice ale aliajului respectiv, provocînd durificarea structurală.

Pentru a se explica mecanismul durificării structurale — descoperită în anul 1906 de către A. Wilm (citat după [6]) — s-au întreprins în decursul anilor, numeroase cercetări experimentale, atît prin metode directe — observîndu-se modificările structurale la microscopul optic, electronic sau cu raze X — cît şi prin metode indirecte — măsurîndu-se variaţia caracteristicelor fizico-mecanice.

În prezent literatura de specialitate recunoaşte că fenomenul prezintă un aspect complex, care nu poate fi interpretat ca o simplă precipitare progresivă. În special s-a remarcat că efectul maxim de durificare se obţine cu mult înainte ca particulele de fază nouă să devină vizibile la microscop. Precipitarea propriu-zisă este precedată de un stadiu denumit de *pre-precipitare*. În acest stadiu au loc comasări şi ordonări de atomi în anumite regiuni ale reţelei cristaline a soluţiei solide, cu apariţia unor formaţiuni bidimensionale, cu grosimi de cîteva straturi atomice, denumite *zone Guinier-Preston* [7].

Pentru aliajele Al — Cu s-a ajuns la stabilirea următorului mecanism al transformărilor structurale :

1. În primele stadii, datorită faptului că soluţia solidă suprasaturată este instabilă din punct de vedere termodinamic, se produce o migrare a atomilor de cupru spre anumite regiuni ale cristalului de soluţie solidă, în special la limitele structurii în mozaic. Apare o neomogeneitate în distribuţia atomilor, o segregaţie atomică care creează regiuni mai bogate în cupru, numite *zone Guinier-Preston I* (*G.P.I.*).

2. În funcţie de durata de menţinere şi de temperatură, aceste zone fiind alimentate prin difuziune cu noi atomi de cupru se întind în două direcţii, luînd formă de discuri foarte turtite. Se formează o suprastructură, adică o ordonare a atomilor de Al şi Cu chiar în reţeaua soluţiei solide. Se creează puternice tensiuni interne de ordinul III, care se traduc printr-o remarcabilă creştere a durităţii.

3. Pe baza acestei suprastructuri, la temperaturi mai ridicate sau după o menţinere mai îndelungată se formează faza metastabilă θ' care corespunde compoziţiei $CuAl_2$ dar are o reţea deformată. Ea nu poate exista independent şi rămîne legată de soluţia solidă pe baza principiului coerenţei structurale şi dimensionale. Proprietăţile de duritate şi rezistenţă ating valori maxime şi efectul durificării se datoreşte în special distorsiunii reţelei.

4. La temperaturi mai ridicate formaţiunile precipitate se desprind de matrice şi formează particule submicroscopice de fază $\theta - CuAl_2$ stabilă. Stricîndu-se coerenţa între reţele duritatea începe să scadă.

5. Particulele precipitate cresc şi se unesc între ele prin fenomenul de coalescenţă, tinzînd spre forma sferică cu minimum de energie superficială.

În general natura durificării structurale a fost bine studiată de diferiţi autori, pe aliaje de aluminiu binare — în special Al—Cu [8] şi Al—Ag [9]

de mare puritate. Pentru aliajele de aluminiu mai complexe şi de puritate tehnică, cercetările sînt încă la început. În plus, deşi studiile cu raze X au permis o înregistrare foarte amănunţită a modificărilor structurale considerate separat, totuşi ele nu sînt suficiente pentru a se interpreta cinetica transformărilor.

De aceea în lucrarea prezentă s-au urmărit unele aspecte caracteristice ale durificării structurale într-un aliaj complex de tip duralumin, studiindu-se în mod deosebit variaţia rezistivităţii electrice care redă într-un mod cu mult mai fidel şi sensibil cinetica transformărilor structurale.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Studiul stărilor de echilibru într-un aliaj de tip duralumin se poate efectua cu destulă precizie pe baza diagramei ternare Al-Cu-Mg, reprodusă în figura 3.

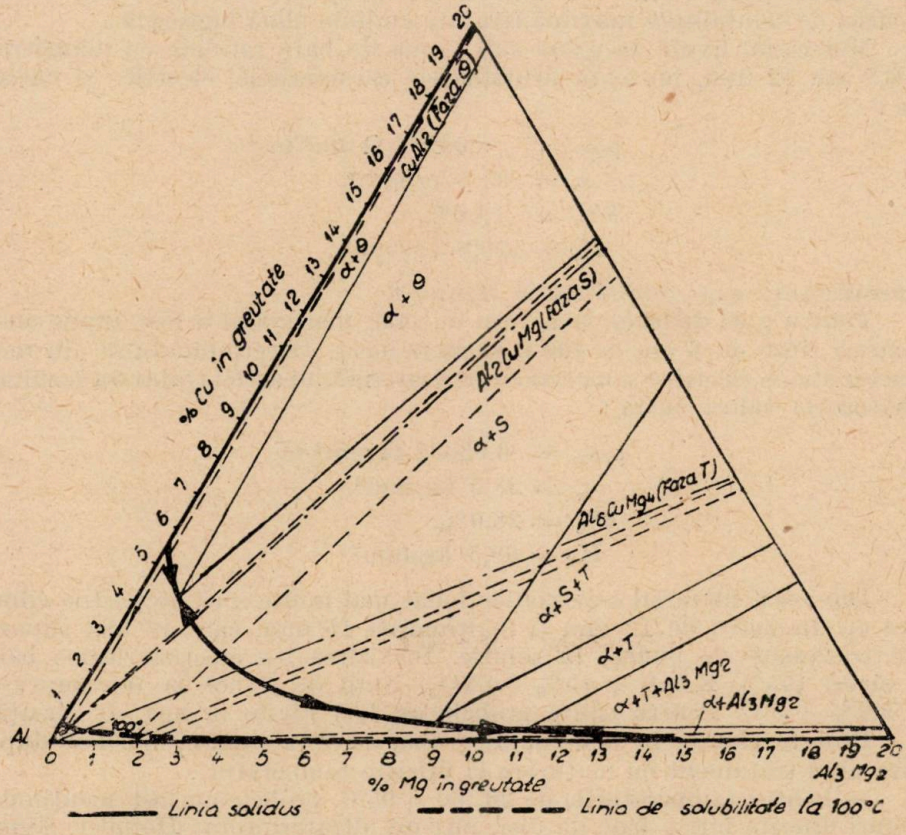


Fig. 3. — Diagrama ternară de echilibru Al-Cu-Mg, colţul dinspre aluminiu (după Voronov [10]).

Conform studiilor lui Bagariatki [11] s-a clarificat definitiv că durificarea prin precipitare a acestor aliaje se datorește precipitării disperse a fazei S-Al_2CuMg. De aceea compoziția aliajului folosit în cercetările experimentale s-a ales astfel încît să posede un efect maxim de durificare, datorită prezenței exclusive a fazei S.

Analiza chimică a dat următoarele valori :

Cu = 3,26%
Mg = 1,64%
Mn = 0,90%
Si = 0,55%
Fe = 0,50%
Zn = 0,1%
Al rest 93%

Se observă că punctul figurativ al aliajului pe diagrama din figura 3, este plasat aproximativ la intersecția secțiunii de Cu + Mg = 5% cu curba de solubilitate maximă (trasată cu linie plină îngroșată).

Materialul livrat de uzină sub formă de bare rotunde cu diametrul de 6,5 sau 12 mm, prezenta următoarele caracteristici electrice și mecanice :

$\rho_{20°C}$ = 0,05237 Ω mm²/m,
σ_r = 43,5 kg/mm²,
δ% = 18,7%,
H_B = 110,8 kg/mm².

Microstructura este reprodusă în figura 4.

Pentru a se distruge structura inițială, materialul a fost supus unei recoaceri timp de 6 ore la 400°C și răcit încet. Determinîndu-se din nou caracteristicile electrice și mecanice ale materialului astfel tratat au rezultat următoarele valori medii :

$\rho_{20°C}$ = 0,03632 Ω mm²/m,
σ_r = 23,5 kg/mm²,
δ% = 28,0%,
H_B = 69,5 kg/mm².

Din acest material s-au confecționat mai multe serii de pastile cilindrice cu diametru de 12 mm și înălțime de 15 mm, care au fost supuse unui tratament de punere în soluție. Încălzirea s-a efectuat într-o baie de săruri (55% KNO_3 + 45% $NaNO_3$) timp de 2 ore la temperatura de 500°C ± 5°C. Pentru călire probele au fost răcite în apă cu gheață.

Probele clasate în mai multe grupe, au fost supuse, imediat după călire unui tratament de maturare la diferite temperaturi.

— Pentru temperaturile de 20, 60 și 95°C, probele au fost menținute timpuri diferite într-o baie de ulei, într-un ultratermostat Höppler. Temperatura era menținută constantă cu o precizie de ± 0,1°C.

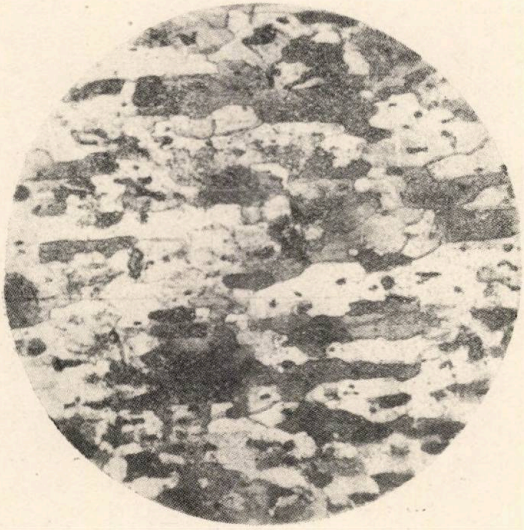


Fig. 4. — Microstructura aliajului duralumin, călit, deformat plastic şi îmbătrînit natural. Atac reactiv Keller. Mărire 100 : 1.

— La temperaturi peste 100°C, tratamentul s-a efectuat într-o etuvă termostat, cu reglaj automat de temperatură, cu precizie de ± 1°C.

După intervale de timp de 10 minute, precis cronometrate, se scoteau cîte trei probe care erau imediat răcite în apă cu gheață și supuse unei măsurări de duritate. S-a folosit un aparat de duritate Brinell, etalonat în prealabil, cu bilă de 2,5 mm sub sarcină de 62,5 kg. Diametrul amprentei a fost măsurat în două direcții perpendiculare, cu un microscop metalografic prevăzut cu ocular gradat, la mărire 63 : 1. Cifrele de duritate au fost citite din tabele, conform STAS 165—49.

Rezultatele determinărilor de duritate sînt consemnate în tablourile nr. 1... 5.

Tabloul nr. 1

Valorile numerice ale durității Brinell ale probelor din duraluminiu în timpul durificării la temperatura de 20°C

Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B	Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B
D 10	5	78,5	D 114	160	94,5
D 11	10	79,6	D 115	180 = 3	95,7
D 12	20	80,2	D 116	200	97,1
D 13	30	81,1	D 117	220	98,3
D 14	40	82,5	D 118	240 = 4	100,2
D 15	50	83,7	D 119	270	101,9
D 16	60 = 1	84,9	D 120	300 = 5	103,2
D 17	70	85,7	D 121	330	104,5
D 18	80	87,2	D 122	360 = 6	105,2
D 19	90	88,2	D 123	380	105,5
D 110	100	89,0	D 124	420 = 7	105,8
D 111	110	90,2	D 125	450	106,0
D 112	120 = 2	91,1	D 126	480 = 8	106,2
D 113	140	93,0	D 127	500	106,3

Tabloul nr. 2

Valorile numerice ale durității Brinell ale probelor din duraluminiu în timpul durificării la temperatura de 60°C

Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B	Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B
D 21	5	81,8	D 216	180 = 3	115,0
D 22	10	88,7	D 217	200	115,2
D 23	20	101,3	D 218	220	115,2
D 24	30	104,0	D 219	240 = 4	115,0
D 25	40	105,2	D 220	260	114,8
D 26	50	106,4	D 221	280	114,3
D 27	60 = 1	107,6	D 222	300 = 5	113,8
D 28	70	108,3	D 223	320	113,3
D 29	80	109,1	D 224	340	112,9
D 210	90	110,0	D 225	360 = 6	112,6
D 211	100	110,8	D 226	380	112,3
D 212	110	112,6	D 227	400	112,2
D 213	120 = 2	113,8	D 228	420 = 7	112,0
D 214	140	114,2	D 229	450	112,0
D 215	160	114,6	D 230	480 = 8	111,9

Tabloul nr. 3

Valorile numerice ale durității Brinell ale probelor din duraluminiu timpul durificării la temperatura de 95°C

Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B	Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B
D 31	5	84,9	D 315	160	119,8
D 32	10	110,8	D 316	180 = 3	118,9
D 33	20	113,8	D 317	200	118,7
D 34	30	116,5	D 318	220	118,6
D 35	40	118,2	D 319	240 = 4	118,2
D 36	50	119,9	D 320	270	117,9
D 37	60 = 1	121,3	D 321	300 = 5	117,7
D 38	70	121,6	D 322	330	117,3
D 39	80	122,2	D 323	360 = 6	117,1
D 310	90	122,5	D 324	390	116,8
D 311	100	122,3	D 325	420 = 7	116,5
D 312	110	122,0	D 326	450	116,3
D 313	120 = 2	121,4	D 327	480 = 8	116,2
D 314	140	120,5	D 328	500	116,2

Tabloul nr. 4

Valorile numerice ale durității Brinell ale probelor din duraluminiu în timpul durificării la temperatura de 100°C

Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B	Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B
D 41	5	88,2	D 414	140	122,2
D 42	10	112,5	D 415	160	123,5
D 43	20	120,2	D 416	180 = 3	124,2
D 44	30	123,9	D 417	210	125,3
D 45	40	122,7	D 418	240 = 4	221,5
D 46	50	121,5	D 419	270	119,8
D 47	60 = 1	120,0	D 420	300 = 5	118,2
D 48	70	118,7	D 421	330	117,0
D 49	80	117,2	D 422	360 = 6	115,5
D 410	90	116,5	D 423	390	113,9
D 411	100	117,7	D 424	420 = 7	112,6
D 412	110	118,9	D 425	450	112,2
D 413	120 = 2	120,1	D 426	480 = 8	111,7

Tabloul nr. 5

Valorile numerice ale durității Brinell ale probelor din duraluminiu în timpul durificării la temperatura de 200°C

Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B	Proba	Durata de menținere min h	Duritatea H_B
D 51	5	—	D 515	160	129,8
D 52	10	115,0	D 516	180 = 3	132,0
D 53	20	121,2	D 517	200	131,5
D 54	30	117,8	D 518	220	126,3
D 55	40	115,3	D 519	240 = 4	121,8
D 56	50	112,6	D 520	270	117,9
D 57	60 = 1	110,8	D 521	300 = 5	115,4
D 58	70	111,6	D 522	330	112,6
D 59	80	113,2	D 523	360 = 6	111,6
D 510	90	115,2	D 524	390	110,8
D 511	100	118,5	D 525	420 = 7	110,0
D 512	110	120,1	D 526	450	109,2
D 513	120 = 2	122,5	D 527	480 = 8	109,8
D 514	140	126,0	D 528	500	108,5

Pe baza acestor date experimentale s-au trasat curbele de variație a durității Brinell în funcție de durata de menținere la diferite temperaturi de maturare, reprezentate în figura 5.

Se observă că aliajul cercetat este susceptibil de durificare structurală chiar la temperatura mediului ambiant, într-un timp relativ scurt.

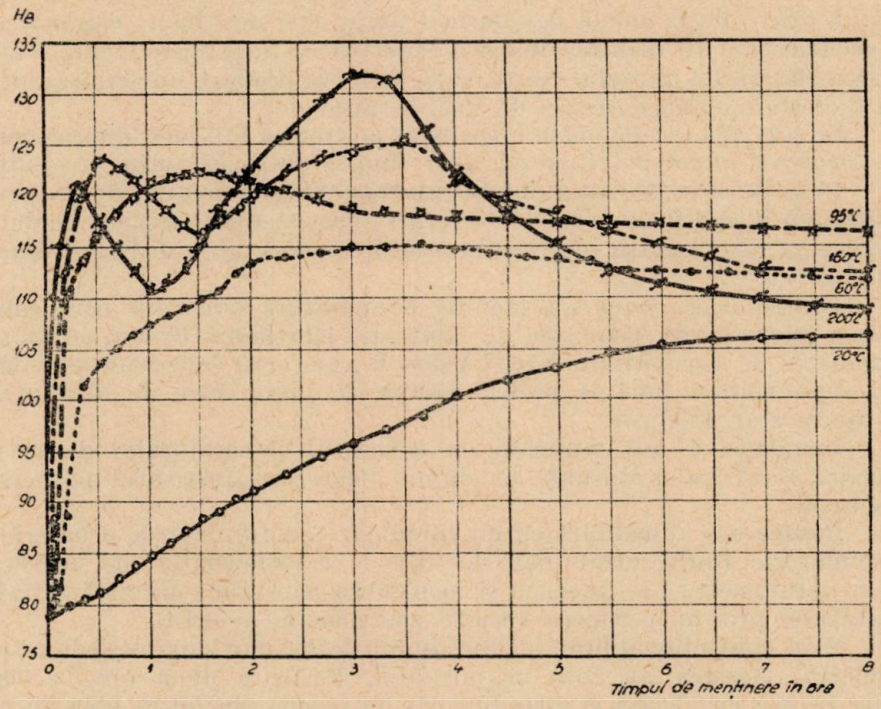


Fig. 5. — Modul de variație al durității Brinell (H_B 2,5/62, 5/15) a probelor de duralumin, călite de la 500°C și maturate la diferite temperaturi.

Duritatea crește progresiv și tinde asimptotic către o anumită valoare limită de circa 106 H_B, capacitatea de durificare fiind de circa 35%.

Cu cît temperatura de maturare este mai ridicată, cu atît durificarea se produce mai rapid și mai energic. Pentru 95°C, efectul de durificare este de 56% și duritatea maximă (122,5 H_B) se atinge numai după 90 minute.

Pentru temperaturi de maturare peste 100°C, curbele încep să prezinte două maxime separate printr-o înmuiere relativă a materialului. Acest fenomen semnalat pentru prima oară de M. G a y l e r în 1940 [12] constituie baza *tratamentelor de reversiune*. El demonstrează în mod evident că durificarea structurală decurge în două etape : o durificare preliminară care se realizează la temperaturi mai scăzute și care aduce aliajul într-o stare de cvasi-echilibru structural denumit de K o n o b e e v s k i *echilibru coloidal* și o durificare ulterioară care corespunde precipitării propriu-zise.

În privința durificării anterioare precipitării, nu există încă date suficiente în literatura de specialitate. Rezistivitatea electrică, conform legilor lui Kurnakov, ar trebui să aibă o valoare maximă pentru soluția solidă suprasaturată, căci reține procentul cel mai mare de elemente de aliere (Cu, Mg și Mn) solubilizate în rețeaua cristalină a aluminiului. Ulterior ar trebui să scadă treptat prin precipitarea excesului de atomi străini, cînd soluția solidă devine mai pură, deci mai bună conducătoare de electricitate. În realitate însă s-a observat că în primele stadii, rezistivitatea electrică a aliajului crește, ca și cum s-ar produce un ecruisaj intern sau o creștere a concentrației de atomi străini.

Se știe că acest fenomen a costituit la vremea lui, unul din argumentele decisive împotriva ipotezei unei simple durificări prin precipitare.

În acest sens pentru a decela mecanismul fenomenului de pre-precipitare, am întreprins o serie de cercetări experimentale privind modul de variație al rezistivității electrice în stadiile inițiale ale durificării duraluminului.

Pentru acest scop s-a montat o aparatură adecvată care consta dintr-o punte dublă Thomson, de fabricație Hartmann-Braun, cu un galvanometru de sensibilitate 2.10^{-9} A/div, la care erau conectate niște legături suplimentare pînă la proba, menținută într-o baie de ulei într-un ultratermostat Höppler.

Instalația a fost realizată cu concursul Laboratorului de măsuri electrice și al Laboratorului de chimie fizică din Institutul politehnic, București.

Puntea era alimentată cu un curent de 3 A furnizat de o baterie de acumulatori. Temperatura băii de ulei de transformator era măsurată cu un termometru de precizie și menținută constantă datorită ultratermostatului care nu permitea variații mai mari de $\pm$ 0,1°C.

S-au confecționat probe de duralumin de 250 mm lungime și de 6,5 mm diametru. Acestea au fost în prealabil, încălzite două ore la 500°C călite în apă cu gheață și introduse cît de repede posibil în baia de ulei. La intervale de 5 minute se efectua cîte o măsurare a rezistenței electrice a probei.

Rezultatele determinărilor experimentale sînt înscrise în tablourile nr. 6 și 7.

Tabloul nr 6

Valorile numerice ale rezistivității electrice a probelor de duralumin în timpul durificării la 20°C

Proba	Durata de menținere min h	$\rho_{20°C}$ $\Omega mm^2/m$	$\Delta\rho$%	Proba	Durata de menținere min h	$\rho_{20°C}$ $\Omega mm^2/m$	$\Delta\rho$%
D 61	10	0,05002	0,00	D 61	155	0,05259	5,13
,,	15	0,05005	0,06	,,	160	0,05262	5,19
,,	20	0,05008	0,12	,,	165	0,05265	5,25
,,	25	0,05012	0,20	,,	170	0,05270	5,35
,,	30	0,05016	0,28	,,	175	0,05272	5,39
,,	35	0,05024	0,44	,,	180 = 3	0,05275	5,45
,,	40	0,05033	0,62	,,	185	0,05278	5,51
,,	45	0,05048	0,88	,,	190	0,05281	5,57

Tabloul nr. 6 *(continuare)*

Proba	Durata de menţine e min h	$\rho_{20°C}$ Ωmm²/m	Δρ%	Proba	Durata de menţinere min ha	$\rho_{20°C}$ Ωmm²/m	Δρ%
,,	50	0,05059	1,14	,,	195	0,05283	5,61
,,	55	0,05072	1,39	,,	200	0,05285	5,65
,,	60 = 1	0,05085	1,66	,,	205	0,05288	5,71
,,	65	0,05109	2,14	,,	210	0,05291	5,77
,,	70	0,05129	2,54	,,	215	0,05293	5,81
,,	75	0,05140	2,76	,,	220	0,05296	5,87
,,	80	0,05148	2,92	,,	225	0,05300	5,95
,,	85	0,05161	3,18	,,	230	0,05301	5,97
,,	90	0,05172	3,39	,,	235	0,05302	5,99
,,	95	0,05179	3,54	,,	240 =4	0,05304	6,03
,,	100	0,05195	3,86	,,	245	0,05305	6,05
,,	105	0,05201	3,98	,,	250	0,05306	6,08
,,	110	0,05209	4,14	,,	255	0,05309	6,13
,,	115	0,05215	4,26	,,	260	0,05310	6,15
,,	120 = 2	0,05223	4,42	,,	265	0,05312	6,19
,,	125	0,05228	4,52	,,	270	0,05313	6,21
,,	130	0,05235	4,66	,,	275	0,05314	6,23
,,	135	0,05241	4,78	,,	280	0,05315	6,25
,,	140	0,05245	4,86	,,	285	0,05315	6,25
,,	145	0,05249	4,94	,,	290	0,05316	6,27
,,	150	0,05254	5,04	,,	300 = 5	0,05316	6,27

Tabloul nr. 7

Valorile numerice ale rezistivităţii electrice a probelor de duralumin în timpul durificării la 40°C

Proba	Durata de menţinere min h	$\rho_{20°C}$ Ω min²/m	Δρ%	Proba	Durata de menţinere min h	$\rho_{20°C}$ Ω min²/m	Δρ%
D 71	10	0,05061	0,00	D 71	145	0,05341	5,53
,,	15	0,05070	0,17	,,	150	0,05341	5,53
,,	20	0,05109	0,95	,,	155	0,05342	5,55
,,	25	0,05182	2,39	,,	160	0,05342	5,55
,,	30	0,05208	2,90	,,	165	0,05342	5,55
,,	35	0,05249	3,71	,,	170	0,05343	5,57
,,	40	0,05272	4,17	,,	175	0,05343	5,57
,,	45	0,05234	4,40	,,	180 = 3	0,05342	5,55
,,	50	0,05292	4,56	,,	185	0,05342	5,55
,,	55	0,05297	4,66	,,	190	0,05342	5,55
,,	60 = 1	0,05308	4,88	,,	200	0,05341	5,53
,,	65	0,05312	4,96	,,	205	0,05341	5,53
,,	70	0,05318	5,08	,,	210	0,05341	5,53
,,	75	0,05325	5,21	,,	215	0,05340	5,51
,,	80	0,05329	5,29	,,	220	0,05340	5,51
,,	85	0,05332	5,35	,,	225	0,05339	5,49
,,	90	0,05335	5,41	,,	230	0,05339	5,49
,,	95	0,05335	5,41	,,	235	0,05339	5,49
,,	100	0,05336	5,43	,,	240 = 4	0,05338	5,47
,,	105	0,05337	5,45	,,	250	0,05337	5,45
,,	110	0,05337	5,45	,,	260	0,05336	5,43
,,	115	0,05338	5,47	,,	270	0,05335	5,41
,,	120 = 2	0,05339	5,49	,,	280	0,05334	5,39
,,	125	0,05339	5,49	,,	290	0,05332	5,35
,,	130	0,05340	5,51	,,	300 = 5	0,05330	5,31
,,	135	0,05340	5,51	,,	330	0,05329	5,29
,,	140	0,05340	5,51	,,	360 = 6	0,05328	5,27

Pe baza acestor date experimentale s-au trasat curbele de variaţie a rezistivităţii electrice în funcţie de durata de menţinere la temperatură constantă, care sînt reprezentate în figura 6.

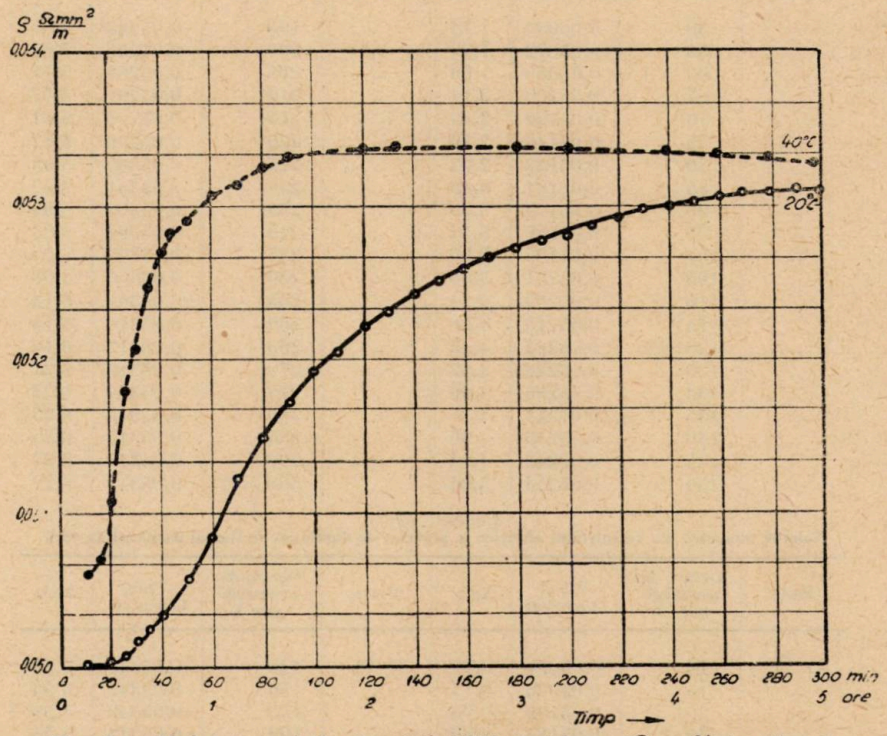


Fig. 6. — Modul de variaţie al rezistivităţii electrice ρ (Ω mm²/m) în funcţie de durata de durificare izotermă, pentru probele din aliaj duralumin.

Se observă că alura acestor curbe depinde de temperatura la care se fac determinările. Cu cît temperatura este mai ridicată panta curbei devine mai abruptă.

Faptul că în timpul îmbătrînirii naturale la care a fost supus acest aliaj se produce o creştere a rezistivităţii electrice denotă că au loc transformări interne care împrăştie undele electronice de conductibilitate. Aşa cum s-a arătat, fenomenul se datoreşte formării unor structuri zonare cu reţea ordonată — zonele Guinier-Preston — şi este denumit în literatură *stadiul de pre-precipitare.*

CONTRIBUŢII PRIVIND TEORIA PRE-PRECIPITĂRII

Modul de variaţie al rezistivităţii electrice redă cinetica transformărilor structurale suferite de materialul metalic în timpul durificării. Rezistivitatea electrică creşte aproximativ liniar pentru concentraţii mici

în element de aliere. Pe această bază putem presupune că pentru aliajul duralumin folosit, variația rezistivității electrice este direct proporțională cu cantitatea de substanță care se transformă.

Se va nota cu ρ_0 valoarea numerică a rezistivității electrice a aliajului, imediat după călire. Această valoare corespunde de fapt rezistivității electrice a soluției solide suprasaturate, care a reținut în soluție un procent maxim de elemente de aliere solubile (Cu, Mg, Mn).

Se va nota cu ρ_{max} valoarea maximă care se atinge cînd transformarea s-a desăvîrșit, adică la 20°C după circa 6 ore, iar la 40°C după circa 3 ore.

Deci cantitatea de substanță transformată după un timp t, exprimată în procente, va fi dată de raportul

$$T(t) = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0}. \tag{1}$$

Problema esențială constă în a găsi forma explicită a funcției $T = f(t)$ și a verifica corespondența cu datele experimentale.

Cantitatea de substanță transformată este proporțională cu volumul de fază care se transformă $V(t)$. Conform unei teorii a lui Kolmogorov (citat după [13]), probabilitatea $P(t)$ ca într-un punct oarecare a volumului V_0 al materialului metalic să înceapă procesul de transformare este proporțională cu

$$P(t) = \frac{V(t)}{V_0}, \tag{2}$$

astfel încît pentru $t = 0$ și $V(t) = 0$.

Pe de altă parte probabilitatea ca într-o porțiune din volumul netransformat $V' \leqslant V_0 - V(t)$ să apară un germene de soluție solidă ordonată după un interval de timp Δt este egală cu

$$P_i = p \cdot V' \cdot \Delta t, \tag{3}$$

în care p este probabilitatea ca să se producă transformarea într-o unitate de volum.

Volumul care se transformă va fi evident, dat de relația

$$V' = v(t - t_0), \tag{4}$$

în care s-a notat cu v viteza volumetrică de transformare, iar t_0 este perioada de incubație.

Din roentgenogramele diferitelor aliaje de aluminiu îmbătrînite natural s-a dedus că zonele Guinier-Preston au forme de discuri foarte turtite. Deci viteza de transformare nu este egală în toate direcțiile spațiale și relația (4) trebuie scrisă

$$V_1' = \varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot v_z \, (t - t_0)^3, \tag{5}$$

în care

$$v_x \neq v_y \neq v_z,$$

ceea ce pune în evidență anizotropia procesului, iar φ este un coeficient care depinde de forma zonei Guinier-Preston.

Dacă zonele ar avea forma unor discuri foarte turtite de grosime δ neglijabilă în raport cu celelalte dimensiuni, relația (4) devine

$$V_2' = \varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot \delta \ (t-t_0)^2, \tag{6}$$

iar dacă au forme aciculare și se dezvoltă unidimensional

$$V_3' = \varphi \cdot v_x \cdot \delta^2 (t-t_0)^2. \tag{7}$$

Probabilitatea P_1 pentru fiecare din cele trei cazuri va fi

$$P_{1i} = p \cdot \varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot v_z \ (t-t_0)^3 \cdot \Delta t, \tag{8}$$

$$P_{2i} = p \cdot \varphi v_x v_y \delta (t-t_0)^2 \cdot \Delta t, \tag{8'}$$

$$P_{3i} = p \cdot \varphi v_x \delta^2 (t-t_0) \cdot \Delta t. \tag{8''}$$

Probabilitatea contrară ca în volumul V' în intervalul de timp Δt să nu apară nici un alt germene de transformare este evident

$$q_i = 1 - P_i. \tag{9}$$

Dacă împărțim intervalul de timp t, care s-a scurs de la începutul procesului de transformare, în intervale de timp egale între ele $\Delta t = \frac{t}{s}$, atunci probabilitatea $q(t)$ va fi dată de produsul probabilităților q_i adică

$$q(t) = \prod_{i=1}^{i=s} q_i = \prod_{i=1}^{i=s} (1-P_i), \tag{10}$$

unde $t_i = i.\Delta t$.

Deoarece pentru un interval de timp infinit mic Δt și probabilitatea P_i de formare a unui germene de zonă Guinier-Preston în volumul V_i este de asemenea infinit mică, se poate dezvolta într-o serie de puteri și limita numai la primul termen; adică:

$$1 - P_i = e^{-P_i}.$$

Astfel se va obține

$$q(t) = \prod_{i=1}^{i=s} (1-P_i) = \prod_{i=1}^{i=s} e^{-P_i}. \tag{11}$$

Logaritmînd, rezultă:

$$\ln q(t) = -\sum_{i=1}^{i=s} P_i. \tag{12}$$

Pentru cele trei cazuri deduse mai înainte, relația devine

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot v_z \sum_{i=1}^{i=s} (t_i - t)^3 \cdot \Delta t, \tag{13}$$

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi v_x v_y \delta \sum_{i=1}^{i=s} (t_i - t)^2 \cdot \Delta t, \tag{13'}$$

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi \cdot v_x \delta^2 \sum_{i=1}^{i=s} (t_i - t) \cdot \Delta t. \tag{13''}$$

Trecînd la limită pentru intervale infinit de mici Δt devine $d\tau$ și procesul fiind continuu semnul sumă devine integrală

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi v_x \cdot v_y \cdot v_z \int_0^t (\tau - t)^3 d\tau = \frac{p\varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot v_z}{4} \cdot t^4, \tag{14}$$

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi v_x \cdot v_y \int_0^t (\tau - t)^2 d\tau = \frac{p \cdot \varphi \cdot v_x \cdot v_y \cdot \delta}{3} t^3, \tag{14'}$$

$$\ln q(t) = p \cdot \varphi \cdot v_x \delta^2 \int_0^t (\tau - t) d\tau = \frac{p \cdot \varphi \cdot v_x \cdot \delta^2}{2} t^2. \tag{14''}$$

Înglobînd toți factorii dimensionali într-o constantă K ecuația generală a transformării capătă forma

$$T = 1 - e^{-k \cdot t^n}, \tag{15}$$

care în literatură este cunoscută sub denumirea de ecuația lui Avrami [14].

Pentru o transformare în care zonele Guinier-Preston ar avea forme sferice $3 \leqslant n \leqslant 4$, pentru forme de discuri $2 \leqslant n \leqslant 3$ și pentru forme de ace $1 \leqslant n \leqslant 2$.

Curbele de variație a rezistivității electrice în funcție de durata de îmbătrînire vor fi descrise deci de o ecuație de forma

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0} = 1 - e^{-K \cdot t^n}. \tag{16}$$

Relația (16) poate fi verificată pe baza datelor experimentale înscriind valorile

$$\log. \ln \frac{1}{1 - \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0}}$$

în funcție de log t, cînd se va obține o dreaptă a cărei pantă va da valoarea exponentului n.

Prin calcule s-a determinat că n are o valoare cuprinsă între 1,3 și 1,46 și în limita erorilor experimentale este independent de temperatura

de lucru în intervalul cercetat. De aici se poate deduce că zonele Guinier-Preston pentru duraluminul folosit în experienţe au o formă aciculară şi nu forma de discuri cum se prezintă pentru aliajele binare Al—Cu. Această observaţie concordă cu unele date citate în literatură [15].

În schimb valorile lui K depind foarte mult de temperatură, şi aşa cum rezultă din formulele (14), depind de viteza de transformare, adică de fapt de coeficientul de difuziune care este o funcţie exponenţială de temperatură. În acest sens, cercetările experimentale sînt în curs şi intenţionăm să revenim într-o serie de lucrări viitoare.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ЯВЛЕНИЯ «ДО-ВЫДЕЛЕНИЯ» В ОДНОМ СПЛАВЕ ТИПА ДЮРАЛЮМИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Физико-механические свойства многих легких сплавов алюминия могут быть значительно улучшены структурным упрочнением путем соответствующей термической обработки.

Структурные превращения развертываются с кинетической точки зрения в нескольких последовательных стадиях, которые ведут в конечном счете к выделению избытка инородных атомов из твердого, пересыщенного раствора в виде дисперсных фаз. Однако в большинстве случаев, эффекты структурного упрочнения наступают на много раньше, чем частицы выделяющейся фазы становятся видимыми под микроскопом. Таким образом, для интерпретирования кинетики структурного упрочнения необходимо исследовать явления, предшествующие собственно выделению, то есть исследовать стадию так называемого «до-выделения».

В этом направлении автор исследовал кинетику структурного упрочнения сплава типа дюралюмина, определяя изменения твердости по Бринеллю, закалеиных и изотермически состаренных при температуре в пределах 20 — 200° проб. Числовые результаты внесены в таблицы 1 — 5 и графически изображены на рис. 5.

Чтобы выяснить механизм упрочнения, предшествующего собственно выделению, то есть по сути дела выяснить кинетику явления «до-выделения», были определены изменения удельного электросопротивления в зависимости от продолжительности изотермической выдержки. Для экспериментальных исследований была применена оригинальная установка, состоящая из двойного моста Томсона и ультратермостата Гепплера. Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 6 и 7 и представлены графически на рис. 7.

Путем математической обработки опытных данных, автор определил, что изменения удельного электросопротивления могут быть описаны экспоненциальной функцией

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0} = 1 - e^{-K \cdot t^m},$$

где

ρ_0 — удельное сопротивление данного сплава непосредственно после закалки;

ρ_{max} — удельное сопротивление данного сплава, когда превращение закончено;

ρ_t — удельное сопротивление данного сплава после промежутка времени изотермического состарения;

t — продолжительность выдержки.

Численное значение показателя «n» в исследованном интервале колеблется между 1,3 — 1,46 и не зависит от рабочей температуры. На основании этих числовых значений можно определить формы «зон Гиниэ-Престона», исследованного в экспериментальных условиях сплава.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые растворимости в твердом состоянии различных легирующих элементов в металлическом алюминие (по К. Пансери [3]).

Рис. 2. — Кривые растворимости в твердом состоянии различных легирующих элементов и металлическом алюминие, предстваленные в координатах $\log C$ и $\frac{1}{T}$ (по В. Л. Финку и Г. Р. Фрехе [4]).

Рис. 3. — Диаграмма равновесия тройной ситемы Al-Cu-Mg; область, прилегающая к 100% Al (по Воронову [10]).

Рис. 4. — Микроструктура сплава дюралюмина, закаленного, пластически деформированного и подвернутого естественному старению. Травление реактивом Келлера. 100 ×.

Рис. 5. — Изменение твердости по Бринеллю (Нв 2,5/62,5/15) образцов дюралюмина, закаленных при 500° и подвергнутых старению при различных температурах.

Рис. 6. — Изменение удельного электросопротивления ρ ($\Omega \cdot мм^2/м$) в зависимости от продолжительности изотермического тверденны образцов сплава дюралюмина.

CINÉTIQUE DU PHÉNOMÈNE DE PRÉ-PRÉCIPITATION DANS UN ALLIAGE DU TYPE DURALUMIN

(RÉSUMÉ)

Les caractéristiques physico-mécaniques de nombreux alliages légers à base d'aluminium peuvent être considérablement améliorées par durcissement structural, consécutivement à un traitement thermique adéquat.

La cinétique des transformations structurales évolue suivant plusieurs stades successifs qui mènent finalement à la précipitation de l'excès d'atomes étrangers de la solution solide sursaturée, sous forme de phases dispersées. Mais, dans la plupart des cas, les effets de durcissement structural apparaissent bien avant que les particules de phase précipitée ne

deviennent visibles au microscope. Pour l'interprétation de la cinétique du durcissement structural, il faut donc étudier les phénomènes qui précèdent la précipitation proprement dite, au stade dit de «pré-précipitation».

Dans ce sens, l'auteur a examiné la cinétique du durcissement structural d'un alliage du type duralumin, en déterminant le mode de variation de la dureté Brinell des échantillons trempés et maturés en milieu isotherme, à des températures comprises entre 20 et 200°C. Les valeurs numériques sont portées sur les tableaux I à V et représentées graphiquement sur la figure 5.

Pour mettre en évidence le mécanisme du durcissement précédant la précipitation proprement dite, c'est-à-dire, de fait, la cinétique même du phénoméne de pré-précipitation, on a déterminé le mode de variation de la résistivité électrique en fonction de la durée du vieillissement isotherme. Les recherches expérimentales ont utilisé un montage original, composé d'un double pont Thomson et d'un ultrathermostat Höppler. Les résultats des déterminations sont portés sur les tableaux VI et VII et représentés graphiquement sur la figure 6.

Par l'analyse mathématique des données expérimentales, l'auteur a établi que le mode de variation de la résistivité électrique est rendu par une fonction exponentielle de la forme

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0} = 1 - e^{-K \cdot t^n}$$

où

ρ_0 = résistivité de l'alliage immédiatement après la trempe ;
ρ_{max} = résistivité de l'alliage, une fois la transformation achevée ;
ρ_t = résistivité de l'alliage après un temps Δt de vieillissement isotherme ;
t = durée du vieillissement.

L'exposant n a une valeur comprise entre 1,3 et 1,46 et est indépendant de la température de travail dans l'intervalle examiné. D'après ces valeurs numériques on peut apprécier la forme des «zones Guinier-Preston» pour l'alliage étudié dans les conditions expérimentales.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes de solubilité à l'état solide des différents éléments d'alliage, dans l'aluminium métallique (d'après C. Panseri [3]).

Fig. 2. — Courbes de solubilité à l'état solide des différents éléments d'alliage dans l'aluminium métallique, inscrites dans des coordonnées log C et $\frac{1}{T}$ (d'après W. L. Fink et H. R. Freche [4]).

Fig. 3. — Diagramme ternaire d'équilibre Al-Cu-Mg. Coin vers l'aluminium (d'après Voronov [10]).

Fig. 4. — Microstructure de l'alliage duralumin trempé, après déformation plastique et vieillissement naturel. Attaque au réactif Keller. Gr. × 100.

Fig. 5. — Mode de variation de la dureté Brinell (H_B 2,5/62, 5/15) des échantillons de duralumin, trempés à 500°C et maturés à des températures différentes.

Fig. 6. — Mode de variation de la résistivité électrique ρ (Ω mm²/m) en fonction de la durée de durcissement isotherme, pour les échantillons d'un alliage duralumin.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen.* J. Springer, Berlin, 1936, p. 76.
2. E. Antoncik, Cehoslovaţkii fiziceskii jurnal, 1953, nr. 2, p. 18.
3. C. Panseri, *L'alluminio e la sue leghe.* Hoepli, Milano, 1942, vol. I, p. 206.
4. W. L. Fink a. H. R. Freche, Trans. AIME — Institute of Metals, 1934, nr. 111, p. 304.
5. I. L. Meijering, Problemî sovremennoi metallurghii, 1953, nr. 5, p. 106.
6. G. Gürtler, Aluminium, 1956, nr. 9, p. 575.
7. D. A. Petrov, *Voprosî teorii splavov aluminiia.* Metallurghizdat, Moscova, 1951, p. 43.
8. A. Saulnier et R. Syre, Revue de Métallurgie. 1952, nr. 1, p. 1.
9. W. Köster u. A. Knödler, Zeitschrift für Metallkunde, 1955, nr. 9, p. 632.
10. S. M. Voronov i. M. H. Rabinovici, *Structura i svoistva splavov.* Moskovskii aviaţionnii tehnolog. Institut, Moscova, 1956, p. 5.
11. I. A. Bagariaţki, Fizika metallov i metallovedenie, 1955, nr. 2, p. 330.
12. M. Gayler a. R. Parkhouse, Journal Institute of Metals. 1940, nr. 3, p. 67.
13. I. S. Umanski şi alţii, *Fiziceskoe metallovedenie.* Metallurghizdat, Moscova, 1955, p. 259—260.
14. F. Bollenrath, La Metallurgia italiana, 1956, nr. 4, p. 141.
15. A. Guinier, Journal of Metals, 1956, nr. 5, p. 673.

UNELE PROBLEME ALE CINETICII TRANSFORMĂRILOR IZOTERMICE ÎN STARE SOLIDĂ LA FONTE CU GRAFIT NODULAR

GRAFITIZAREA, FORMAREA AUSTENITEI, DESCOMPUNEREA PERLITEI *)

DE

D. RAŞEEV

Tratarea termică a pieselor turnate din fontă cu grafit nodular constituie — la nivelul actual de dezvoltare a tehnologiei fabricaţiei acesteia — o rezervă importantă în asigurarea unor calităţi superioare [1] şi [2]. O dată însă cu perfecţionarea tehnologiei elaborării acestei fonte, tratamentele termice se vor utiliza într-o măsură mai mică. Totuşi ele vor constitui şi în viitor o rezervă a creşterii calităţilor fizico-mecanice a pieselor. Pe de altă parte, în unele cazuri, este probabil că tratamentul termic va rămîne, operaţia obligatorie a procesului tehnologic de fabricaţie [1]—[6].

Tratamentele termice ale fontelor cu grafit nodular au fost deja studiate sub diferite aspecte într-o serie de lucrări [1]—[11].

Una din problemele fundamentale ale tratamentelor termice este studiul cineticii transformărilor în stare solidă. Acest studiu are importanţă atît pentru prescrierea corectă a diferitelor tratamente termice cît şi pentru lămurirea transformărilor în timpul răcirii pieselor turnate.

Studiile de pînă în prezent [5], [6], [8] şi [11] s-au ocupat puţin de cinetica transformărilor în stare solidă. Prin prezenta lucrare se urmăreşte a se aduce o contribuţie în această direcţie. În acest scop s-au studiat problemele cineticii transformărilor izotermice la încălzire, legate în special de grafitizarea cementitei primare şi secundare, formarea austenitei, transformările în intervalul eutectoid şi grafitizarea cementitei din perlită. Pentru efectuarea încercărilor s-a folosit fonta cu grafit nodular elaborată din fonta din prima fuziune, pe bază de mangal (fonta Vlăhiţa).

*) Lucrare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului petrol şi gaze, Bucureşti, din 10—12 mai 1956.

Folosirea la efectuarea încercărilor a fontei nodulare elaborate din fonta de prima fuziune amintită este justificată avînd în vedere atît încercările anterioare efectuate [3] cît și practica din ultimul timp a unor uzine, în special a uzinei „1 Mai" Ploiești.

1. METODOLOGIA FOLOSITĂ

Pentru efectuarea încercărilor s-a folosit fonta elaborată într-un cuptor rotativ de 400 kg cu căptușeală acidă. Modificarea s-a făcut în oale de 60 kg, umplute circa 60—70% cu fontă lichidă. Modificatorul, aliajul ferosiliciumagneziu cu 20% Mg (pe bază de ferosiliciu de 75%), s-a introdus cu „clopot" la fundul oalei.

Temperatura fontei în oală înainte de modificare a fost de 1360—1380°C.

Compoziția chimică a fontelor modificate este dată în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Compoziția chimică a fontelor modificate cu grafit nodular folosite la încercări

Șarja nr.	Modificatorul folosit %		Compoziția chimică după modificare %					
	Fe-Si-Mg-20	Fe-Si—75	C	Si	C+Si	Mn	S	P
4	2,0	—	2,74	2,18	4,92	0,19	0,03	0,23
5	2,4	0,4	2,71	2,77	5,48	0,18	0,03	0,23

S-au turnat probe în formă de treflă și de pană din care s-au tăiat eșantioanele folosite la încercări. Prima cifră a numărului ce-l poartă fiecare eșantion corespunde cu numărul șarjei. S-au folosit trei feluri de eșantioane: eșantioane cu structură din turnare pestriță, eșantioane cu structură din turnare lipsită de cementită liberă, cu masa metalică de bază perlitică, și eșantioane cu masa de bază feritică. Eșantioanele cu aceste structuri s-au obținut prin tăiere din probe de secțiune diferită.

În vederea studierii cineticii diferitelor transformări s-au cercetat transformările în funcție de timp la diferite temperaturi ale fazelor structurilor studiate. Metoda folosită a fost cea microscopică și a durității. În acest scop s-au introdus într-un cuptor cu reglaj automat, încălzit la temperatura la care se studia transformarea izotermică, serii de eșantioane cu aceleași structuri inițiale. Ele s-au scos pe rînd din cuptor după trecerea diferitelor intervale de timp prescrise. Răcirea s-a făcut după caz fie la aer, fie în apă.

Prin folosirea unor eșantioane de dimensiuni mici (0,5—1,5 cm^3) inerția termică a acestora a fost redusă la minimum. Transformările au fost studiate microscopic (planimetrare) și prin măsurarea durității, făcîndu-se comparația între rezultatele obținute.

Durităţile s-au determinat după metodele Brinell, Rockwell *A* și *C*. S-au luat în considerație valorile medii exprimate în unități Brinell sau Rockwell stabilite pe baza tabelelor comparative (STAS R 883-49). Meto-

dele folosite s-au dovedit a fi precise, împrăştierea rezultatelor fiind relativ mică.

Pentru a se putea stabili în mod raţional temperaturile la care trebuie studiate transformările izotermice, s-a stabilit iniţial domeniul de temperaturi al transformării eutectoide.

2. DOMENIUL DE TEMPERATURI AL TRANSFORMĂRII EUTECTOIDE

În cazul aliajelor binare fier-carbon transformarea eutectoidă poate fi de două tipuri : după sistemul stabil cu formarea eutectoidului ferită-grafit (de obicei analiza micrografică nu confirmă existenţa unui astfel de eutectoid, deoarece procesele de difuzie aduc modificări suplimentare, grafitul ce se depune se alătură grafitului primar), sau după sistemul metastabil cu formarea eutectoidului ferită-cementită (perlită). La aliajele binare pure fier-carbon temperatura transformării metastabile este de $723 \pm 3°C$, iar a celei stabile $738 \pm 3°C$; conţinutul de carbon în eutectoidul ferită-grafit $0,69 \pm 0,01$ % C, iar în eutectoidul ferită-cementită $0,80 \pm 0,01$% C [12].

Fontele tehnice folosite în construcţii de maşini conţin deobicei pe lîngă fier şi carbon şi alte elemente. Un astfel de aliaj trebuie considerat cel puţin ternar (în ipoteza unui conţinut mai ridicat de siliciu şi a unui conţinut neglijabil de mangan, sulf şi fosfor), iar transformarea eutectoidă are loc în acest caz într-un interval de temperaturi. Putem avea două tipuri de transformări, după sistemul stabil sau metastabil [12], siliciul favorizînd transformarea după sistemul stabil.

În majoritatea cazurilor în fontele tehnice transformările se produc după ambele sisteme, ceea ce complică şi mai mult cinetica acestora.

Astăzi aceste principii de bază sînt în general admise. Totuşi, de multe ori analiza transformărilor structurale la fontele tehnice se face pe baza diagramei binare. Se ajunge astfel la o analiză greşită a transformărilor structurale şi la prescripţii eronate pentru măsurile ce trebuie luate în practică.

În cadrul încercărilor efectuate s-a urmărit în primul rînd determinarea intervalului transformărilor eutectoide. În acest scop s-au făcut căliri şi normalizări de la diferite temperaturi după menţinerea suficient de îndelungată la temperaturile respective, în vederea obţinerii unor structuri de echilibru la acele temperaturi.

Încercările prealabile au stabilit că timpul de menţinere pentru obţinerea unei structuri de echilibru la o temperatură oarecare, variază cu structura iniţială şi cu temperatura menţinerii izotermice.

La temperaturile cuprinse în intervalul transformărilor eutectoide se ajunge mai repede la structura de echilibru în cazul structurii iniţiale perlitice decît în cazul structurii iniţiale feritice. Acest echilibru se obţine cu atît mai repede cu cît perlita este mai fină (mai repede în cazul perlit-sorbitei obţinute prin normalizare decît în cazul perlitei din turnare), şi cu cît temperatura menţinerii izotermice este mai ridicată.

În prima serie de încercări s-a pornit de la structuri feritice din turnare executîndu-se căliri în apă de la diferite temperaturi după menținere de 30 minute la aceste temperaturi.

Folosindu-se datele obținute s-a trasat curba de variație a durității cu temperatura (fig. 1, curba F 1/2).

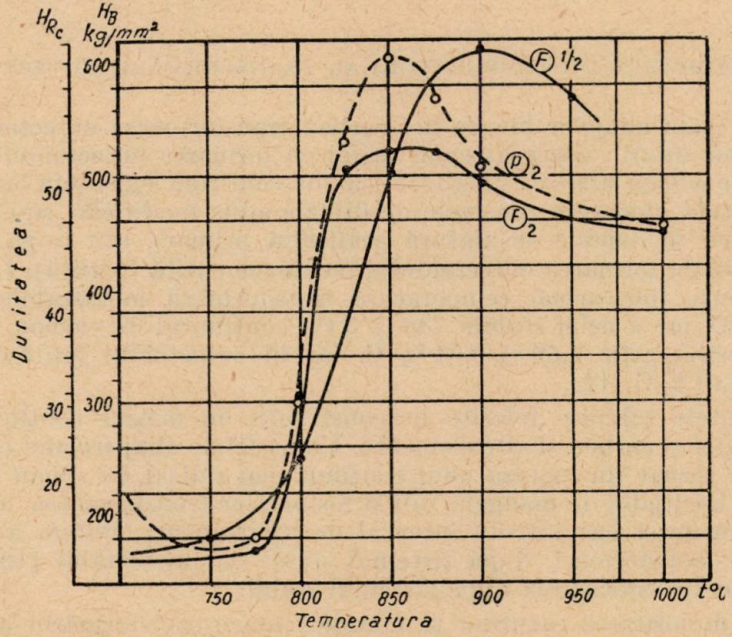


Fig. 1. — Variația durității cu temperaturile de călire. Curba F $^1/_2$ — pentru structura inițială feritică (din turnare) durata de menținere la temperatura de călire 1/2 oră. Curba F_2 — structura inițială feritică (după recoacere prealabilă) durata de menținere la temperatura de călire 2 ore. Curba P_2 — structura inițială perlit-sorbitică (după normalizare) durata de menținere la temperatura de călire 2 ore.

Din examinarea variației durității și a structurilor obținute în cadrul probelor de mai sus rezultă că intervalele transformării eutectoide într-o primă aproximație sînt cuprinse între 775 și 875°C. Totodată, încercările preliminare suplimentare au permis să se tragă concluzia că, pentru a se ajunge la structurile de echilibru în intervalul de temperaturi considerate este necesară o menținere de circa două ore la aceste temperaturi.

În vederea determinării exacte a intervalelor transformărilor eutectoide s-a efectuat o a doua serie de încercări. Pentru a se asigura uniformitatea rezultatelor s-a pornit de la structuri pur feritice sau perlit-sorbitice obținute prin recoacerea (o oră la 900°C, răcire în cuptor) sau normalizarea (o oră la 900°C, răcire la aer) eșantioanelor obținute din turnare. Folosind eșantioane astfel obținute, s-au efectuat normalizări și căliri după o menținere de două ore la temperatură cu scopul de a se fixa structurile de echilibru din intervalul transformării eutectoide.

Încercările s-au făcut în paralel.

Pe baza datelor obținute s-au trasat curbele de variație a durității cu temperatura (fig. 1, curbele F_2 și P_2) precum și variația calitativă și cantitativă a structurilor masei metalice de bază cu temperaturile de menținere izotermice (fig. 2).

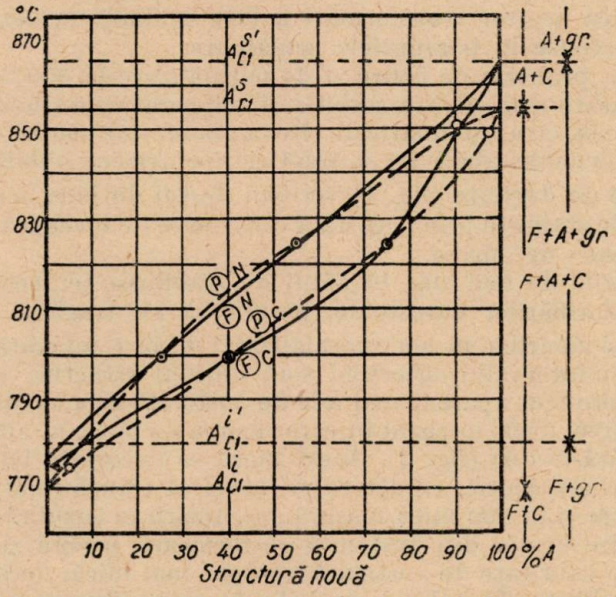


Fig. 2. — Intervalele transformării eutectoide. Variația calitativă și cantitativă a structurii masei metalice de bază cu temperaturile de menținere izotermică (durata menținerii 2 ore).
PN — structură inițială perlitică; eșantioane normalizate;
FN — structură inițială feritică; eșantioane normalizate;
PC — structură inițială perlitică; eșantioane călite;
FC —structură inițială feritică; eșantioane călite.

Temperaturile începutului și sfîrșitului intervalelor de transformare eutectoidă s-au obținut prin extrapolarea apropiată a variației structurii de echilibru cu temperatura. Rezultatele au fost confruntate pentru control cu curbele variației durității cu temperatura.

Astfel, din probele de normalizare și mai ales din cele de călire, care fixează mai bine structurile de echilibru de la temperatura menținerii izotermice, rezultă că pentru temperatura de 775°C se obține un început de transformare eutectoidă dacă se pornește de la structura metastabilă pelită-grafit și nu se observă nici o transformare dacă se pornește de la o structură stabilă ferită-grafit. Extrapolarea apropiată (fig. 3) permite să tragem concluzia că, cu aproximație de cîteva grade, începutul transformării eutectoide are loc pentru diagrama metastabilă la $A^{s}_{C1} = 770°C$, iar pentru cea stabilă la $A^{i'}_{C1} = 780°C$.

Este de observat că pentru temperaturi mai ridicate, pornind de la structuri feritice, transformările în intervalul eutectoid au loc, după

cum este și normal, după sistemul stabil. Pentru structurile inițiale perlitice ele au loc însă de obicei după ambele sisteme și anume la început, cînd se produce grafitizarea și sferoidizarea cementitei din perlită, după sistemul metastabil, iar ulterior în urma dispariției perlitei (parțial prin grafitizare, parțial în urma formării austenitei) predomină transformarea după sistemul stabil. Cinetica acestor transformări a fost studiată în detaliu în cadrul încercărilor expuse în paragrafele următoare.

Pe baza probelor de călire și de normalizare la 850°C ținînd seama și de cele arătate mai sus, s-a stabilit că temperaturile sfîrșitului transformării eutectoide, cu aproximație de cîteva grade, sînt pentru transformările după diagrama metastabilă $A^s_{c1} = 855°C$, iar pentru cea stabilă $A^{s'}_{c1} = 865°C$.

Probele de duritate (fig. 1) verifică destul de bine aceste rezultate. Temperaturile stabilite prin această a doua serie de încercări au fost considerate ca valori definitive.

Încercările de mai sus, în afară de stabilirea temperaturilor intervalelor transformărilor eutectoide, permit să se tragă și alte concluzii.

În urma răcirilor în aer (normalizări) de la temperatura menținerii izotermice din intervalul eutectoid s-au obținut structuri (perlită-ferită). ce indică un procent aparent mai mic de austenită ce a existat la temperaturile respective, decît în cazul în care răcirea s-a făcut în apă (căliri-structuri martensită-ferită) (fig. 2). Acest lucru se datorește felului în care se face saturația austenitei, caracterului însuși al transformărilor la diferite viteze de răcire și în mai mică măsură grafitizării în cazul răcirii mai lente.

La răcire în aer din austenită se formează perlită și ferită, fixînd prin perlită o cantitate de austenită aparent mai mică, decît aceea care a existat în realitate. În schimb probele de călire fixează mai corect prin martensită cantitatea de austenită ce a existat la temperatura menținerii izotermice.

Curbele de variație a durității cu temperatura de călire (fig. 1) arată că se obțin durități mai ridicate dacă se pornește de la o structură inițială perlitică (curba P_2 structura inițială perlitică duritate max. $HR_c=58$; curba F_2 structura inițială feritică respectiv $HR_c=52$). În cazul structurii inițiale perlitice saturația austenitei se face de altfel mai complet la toate temperaturile (curba P_2 este la stînga curbei F_2). Menținerea de prea lungă durată la temperatura de călire duce la creșterea grăuntelui de austenită, scăderea durității maxime și deplasarea acestui maxim spre temperaturi mai mici (curbele $F^1/_2$ și F_2).

În cazul supraîncălzirilor la temperaturi ridicate scăderea durității provine și din cauza creșterii conținutului de austenită reziduală. La supraîncălziri și căliri de la 1000°C se produce topirea eutecticului fosforos care se întinde în lungul grăunțelor de austenită. În acest caz se pot produce foarte ușor crăpături la călire. Fonta călită de la această temperatură, din cauza formei schimbate a eutectoidului fosforos, devine mult mai fragilă.

În cazul unui regim de încălzire și menținere judicios ales se pot atinge prin călire, pornind chiar și de la structuri inițiale feritice, durități ridicate (structură inițială feritică călire 900°C după menținere de 30 minute $HR_c = 59$).

3. INTERVALELE DE TEMPERATURI ŞI TRANSFORMĂRILE IZOTERMICE STUDIATE

După stabilirea intervalului transformării eutectoide s-a trecut la studierea următoarelor transformări izotermice :

a. Grafitizarea cementitei libere.

b. Transformarea perlitei şi feritei la temperaturi superioare intervalului eutectoid şi la temperaturi din acest interval.

c. Grafitizarea cementitei din perlită la temperaturi inferioare intervalului eutectoid.

Datele în legătură cu aceste încercări sînt cuprinse în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Datele în legătură cu transformările izotermice studiate

Transformarea izotermică studiată	Structura eşantioanelor folosite	Temperaturile menţinerilor izotermice °C	Duratele menţinerilor izotermice min	Rezultatele obţinute		
				Felul răcirii	Transformare de faze	Variaţia durităţii
1. Grafitizarea cementitei libere	Structură pestriţă (C + gr + P + + F)	950 900 850	15 ; 45 ; 105 ; 150 10 ; 30 ; 60 ; 120 ; 200 30 ; 60 ; 90 ; 180 ; 240 ; 300	Răcire la aer	fig. 3	fig. 4
2. Transformarea perlitei şi feritei la temperaturi superioare şi din intervalul eutectoid	Structură feritică din turnare (gr + F)	950 900 875 850 825 800 775	1 ; 2 ; 3 ; 7 ; 15 1 ; 2 ; 3 ; 7 ; 15 7 ; 15 ; 30 ; 60 3 ; 7 ; 15 ; 30 ; 60 ; 120 15 ; 30 ; 60 ; 120 15 ; 30 ; 60 ; 120 10 ; 15 ; 30 ; 50 ; 120	răcire la aer	fig. 6	fig. 7
	Structură perlitică din turnare (gr + F)	950 900 875 850 800 775	1 ; 2 1 ; 2 7 ; 15 ; 30 ; 60 3 ; 7 ; 15 ; 30 ; 60 ; 120 10 ; 15 ; 30 ; 60 ; 120 10 ; 15 ; 30 ; 50 ; 120			
	Structură feritică după recoacere (gr + F)	950 900 850 825 800	2 ; 4 ; 6 ; 30 ; 120 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 30 ; 120 10 ; 20 ; 30 ; 120 7 ; 15 ; 30 ; 120 7 ; 15 ; 30 ; 120	răcire în apă	fig. 9	fig. 10
	Structură perlit-sorbitică după normalizare $H_B = 260$ kg/mm² (gr + P)	850 825 800	2 ; 5 ; 4 ; 5 ; 7 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 120 2,5 ; 3 ; 7 ; 15 ; 30 ; 60 ; 120 3 ; 7 ; 15 ; 30 ; 120			
3. Grafitizarea cementitei din perlită la temperaturi inferioare intervalului eutectoid	Structură perlitică din turnare	750 700 650	7 ; 15 ; 22 ; 30 ; 60 15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 120 30 ; 60 ; 120 ; 180 ; 240 ; 390 ; 570	răcire la aer	fig. 24	fig. 25

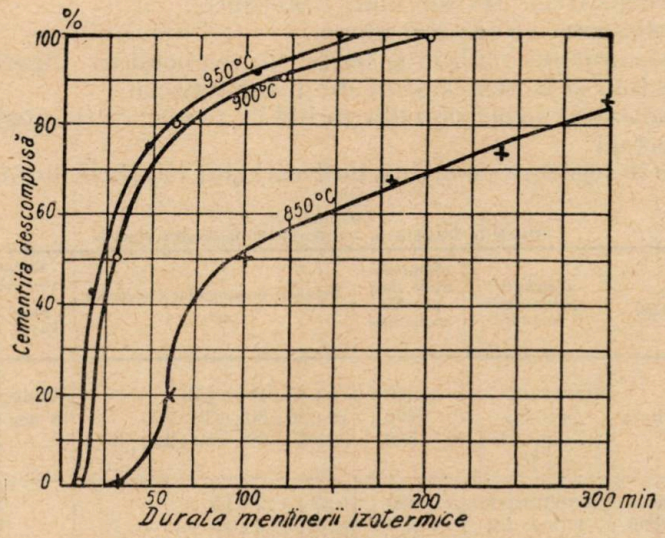


Fig. 3. — Descompunerea cementitei libere.

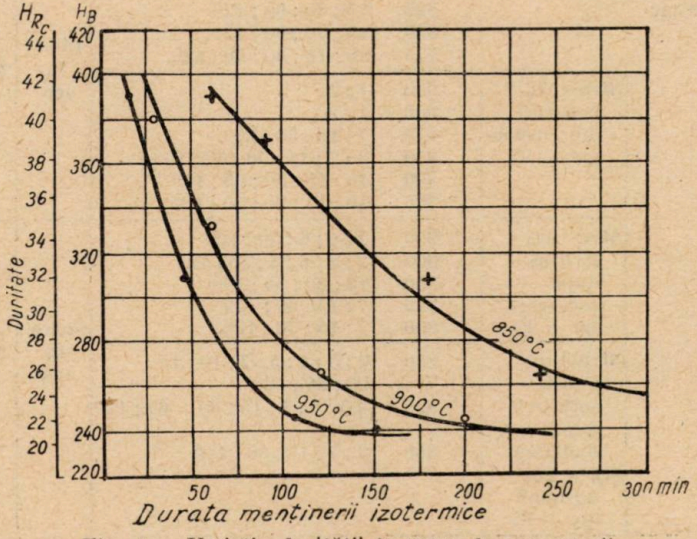


Fig. 4. — Variația durității în urma descompunerii cementitei libere.

Se vor examina rezultatele obținute în urma cercetării transformărilor izotermice studiate.

4. GRAFITIZAREA CEMENTITEI LIBERE

Descompunerea izotermică la temperaturile studiate a cementitei libere în austenită și grafit este dată în diagrama din figura 3, iar variația corespunzătoare a durității în figura 4. Rezultatele concordă între ele. Variația durității este destul de sensibilă.

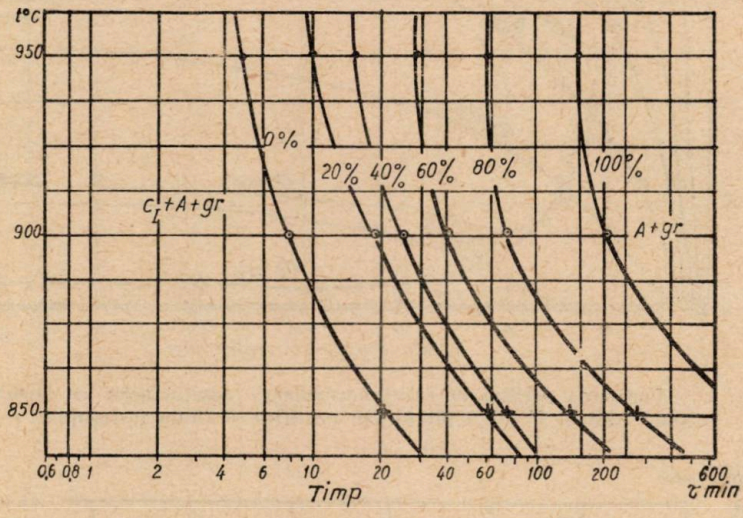


Fig. 5. — Descompunerea izotermică a cementitei libere.

Folosind datele experimentale din figura 3 s-au construit curbele descompunerii izotermice a cementitei libere (fig. 5).

Viteza de descompunere a cementitei libere scade apreciabil cu scăderea temperaturii. La 950°C descompunerea completă se produce în 160 minute, iar la 900°C în 200 minute. O creștere sensibilă a duratei descompunerii cementitei libere are loc în cazul menținerii izotermice la 850°C. Acest lucru se explică prin micșorarea vitezei de difuzie din cauza scăderii temperaturii și din cauza apariției feritei (temperatura menținerii izotermice corespunde intervalului transformării eutectoide).

Grafitul format în urma descompunerii cementitei libere se alătură grafitului existent. Nu s-a observat creșterea numărului de nodule de grafit.

5. TRANSFORMAREA IZOTERMICĂ A PERLITEI ȘI FERITEI LA TEMPERATURI SUPERIOARE INTERVALULUI EUTECTOID ȘI LA TEMPERATURI DIN ACEST INTERVAL

Transformarea izotermică a perlitei și feritei la temperaturile superioare intervalului eutectoid și la temperaturi din acest interval, adică cinetica formării austenitei și a feritei din intervalul transformării eutectoide a fost studiată pe baza încercărilor date în tabloul nr. 2.

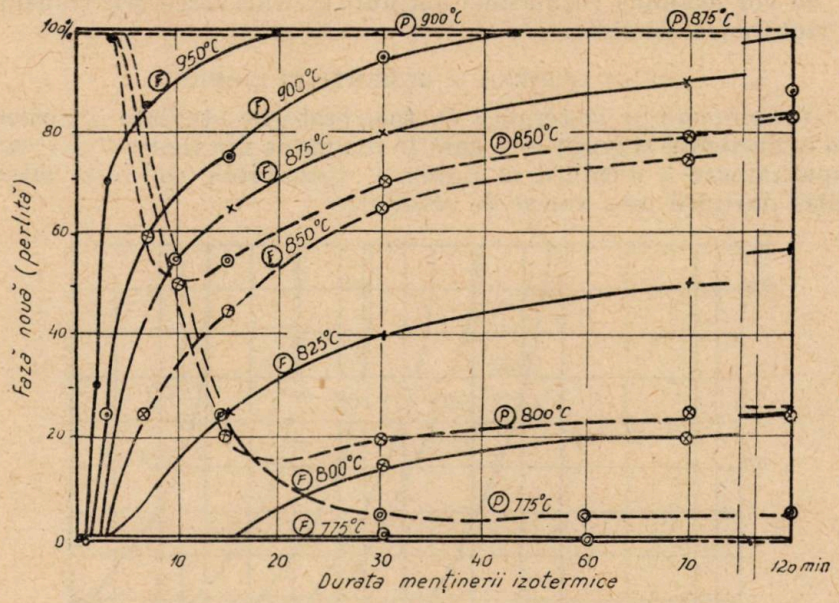


Fig. 6. — Formarea perlitei în cazul normalizării eșantioanelor cu structura inițială feritică *F* (linia plină) sau perlitică *P* (linia întreruptă).

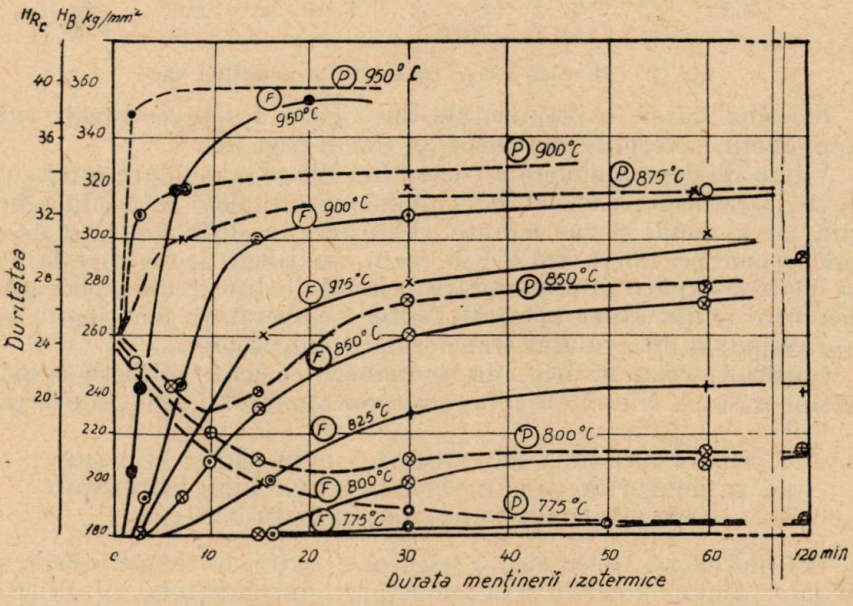


Fig. 7. — Variația durității în cazul normalizării eșantioanelor fontei cu structură inițială feritică *F* (linia plină) sau perlitică *P* (linia întreruptă).

La o serie de încercări s-a pornit de la structurile inițiale perlitice sau feritice, și după menținere izotermice la temperaturi și de durate indicate, răcirea s-a făcut la aer (normalizare).

Pe baza datelor obținute s-au reprezentat în figura 6 curbele ce arată influența temperaturii și duratei menținerii izotermice asupra formării fazelor noi în cazul structurii inițiale feritice sau perlitice a eșantioa-

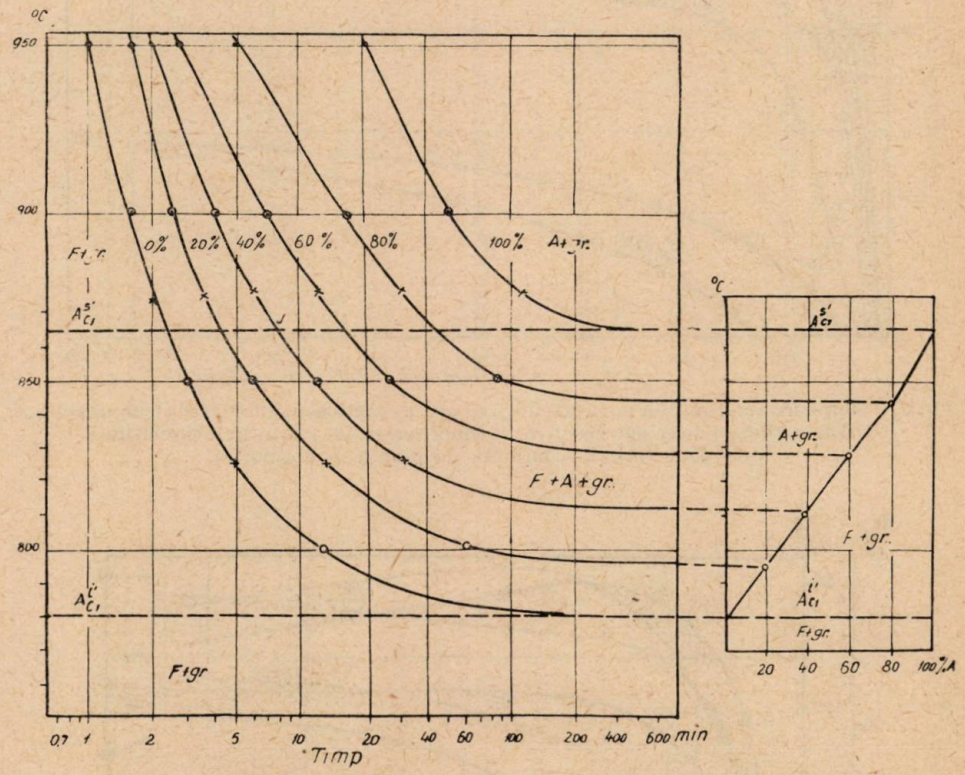


Fig. 8. — Transformarea izotermică a feritei în austenită (austenită fixată prin normalizare).

nelor. Răcirea eșantioanelor făcîndu-se la aer, austenita formată în cursul transformărilor s-a fixat prin perlit-sorbită.

Variația durității în funcție de aceiași parametri este dată în figura 7.

Comparînd datele obținute rezultă că în funcție de temperatura și timpul de menținere, variația durității concordă cu variația proporției de perlită și ferită.

Folosind datele din figura 6 s-au construit curbele transformării izotermice a feritei în austenită la temperaturi superioare sau din intervalul transformării eutectoide (austenită fixată prin normalizare) (fig. 8).

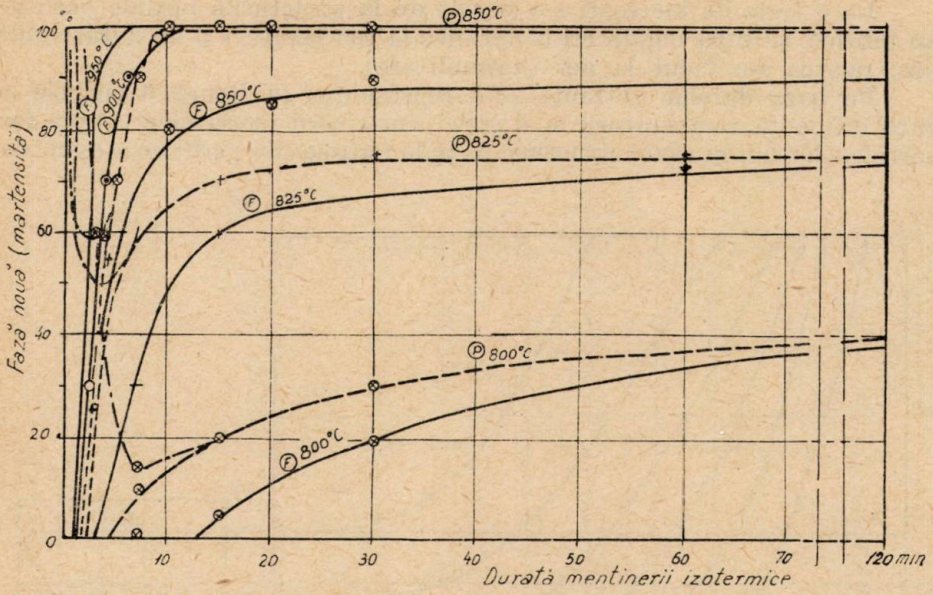


Fig.9. — Formarea martensitei în cazul călirii în apă a eşantioanelor fontei cu structură iniţial feritică F (linia plină) sau perlitică P (linia întreruptă) Prin linie-punct-linie, este dată variaţia conţinută de perlită + martensită.

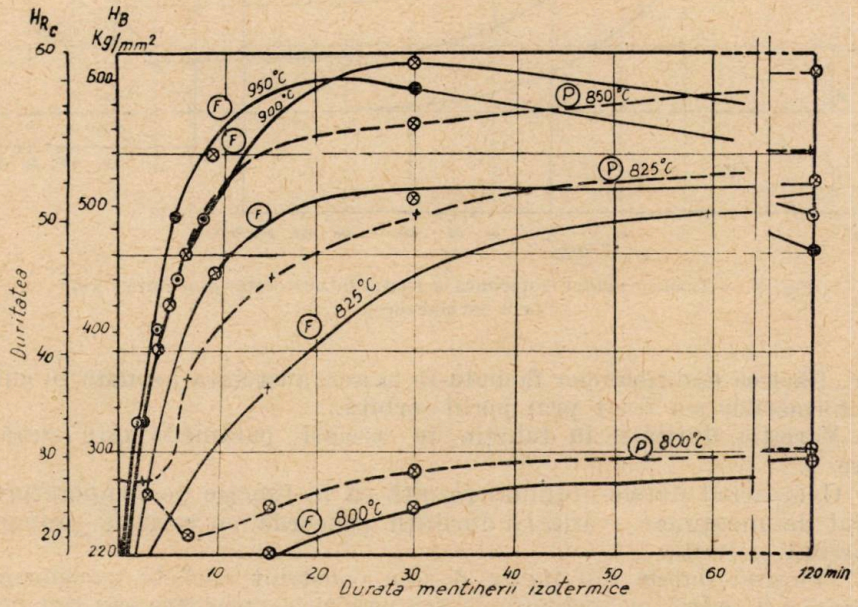


Fig. 10. — Variaţia durităţii în cazul călirii eşantioanelor fontei cu structură iniţială feritică F (linia plină) sau perlitică P (linia întreruptă).

La a doua serie de încercări s-a pornit de la structurile inițiale feritice sau perlitice și după mențineri izotermice la diferite temperaturi și de diferite durate, răcirea s-a făcut în apă (căliri).

Pe baza datelor obținute s-au reprezentat în figura 9 curbele ce arată influența temperaturii și duratei menținerii izotermice asupra formări

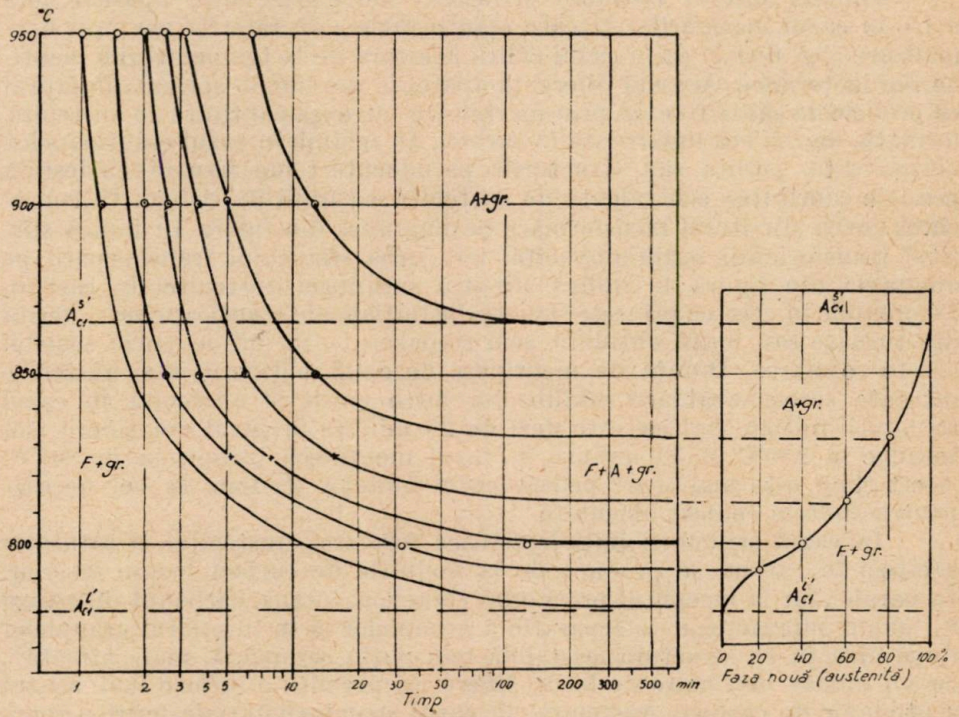


Fig. 11. — Transformarea izotermică a feritei în austenită (austenita fixată prin călire).

fazelor noi în cazul structurii inițiale feritice sau perlitice. Răcirea eșantioanelor făcîndu-se în apă, austenita formată în cursul transformărilor s-a fixat prin martensită.

Variația durității în funcție de aceiași parametri este dată de figura 10.

Comparînd datele obținute rezultă că în funcție de temperatura și timpul de menținere, variația durității concordă cu variația proporției de martensită, perlită și ferită.

Folosind datele din figura 9 s-au construit curbele transformării izotermice a feritei în austenită la temperaturi superioare sau din intervalul transformării eutectoide (austenita fixată prin călire) (fig. 11).

Prin încălzirea fontei cu structură feritică la temperaturi superioare intervalului transformării eutectoide, se ajunge în urma dizolvării grafitului prin suprasaturarea în carbon a feritei la formarea austenitei și la o saturare treptată a acesteia cu carbon (transformarea în sistem stabil).

Viteza procesului și gradul de saturație al austenitei este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată. În cazul menținerilor izotermice la temperaturi ridicate viteza de dizolvare a grafitului și de saturație a austenitei în carbon se apropie de viteza de încălzire a eșantionului în condițiile studiate.

Timpul necesar obținerii structurii austenitice este aparent mai mare în cazul încercărilor la care eșantioanele s-au răcit la aer prin normalizare (fig. 6 și 7) ca în cazul călirii acestora de la temperaturile menținerilor izotermice. Această diferență aparentă provine în special din faptul că probele de călire fixează prin martensită întreaga cantitate de austenită formată, deci și cea nesaturată în carbon. În schimb în cazul eșantioanelor normalizate, perlita sau structurile pseudoeutectoide fixează cu destulă precizie cantitatea echivalentă de austenită saturată în carbon. În consecință curba sfîrșitului transformării pe diagrama din figura 10 indică sfîrșitul transformării ferită-austenită, iar curba sfîrșitului transformării pe diagrama din figura 11 indică sfîrșitul saturației austenitei în carbon. Diferențele în ceea ce privește structurile inițiale ale eșantioanelor — ferită din turnare sau ferită obținută prin recoacere — nu influențează sensibil aceste rezultate. Durata de menținere necesară obținerii unei austenite saturate corespunzătoare echilibrului între grafit și austenită în cazul structurii inițiale feritice este deci de 20 minute în cazul menținerii izotermice la 950°C și 50 minute în cazul menținerii izotermice la 900°C. Acest timp este mai scurt pentru cazul fontelor studiate ca cel necesar pentru fontele cenușii obișnuite.

În cazul structurii inițiale feritice formarea austenitei și saturația acesteia în carbon se produce de la nodulele de carbon înspre interior. În paralel, iar la începutul procesului chiar mai intens, carbonul difuzează în lungul suprafețelor de separație a granulelor și în interiorul granulelor după direcții cu structura cristalină mai puțin compactă, mai „afînată", cu un număr mai mare de locuri libere, ce permite o difuzie mai ușoară a atomilor de carbon. Austenita, în cazul structurii inițiale feritice apare deci atît lîngă grafit cît și departe de acesta, formîndu-se pe suprafețele de separație a granulelor și a blocurilor cristaline din care sînt formate granulele crescînd în interiorul acestora.

Răcirea după un timp scurt de menținere fixează tocmai o astfel de structură (fig. 12 și 13).

Transformarea perlitei în austenită se face mai repede ca a feritei și cu atît mai repede cu cît perlita este mai fină și granulația mai măruntă (fig. 6 și 9).

În acest caz austenita se poate forma „pe loc", pe suprafețele de separație a feritei și a cementitei din perlită, deoarece carbonul necesar recristalizării feritei în austenită și saturației austenitei este obținut din cementită ce se dizolvă (transformarea în sistem stabil).

Din punct de vedere practic, la călirea sau normalizarea fontelor cu structură inițială perlitică, temperatura de încălzire poate fi mai scăzută, iar durata de menținere mai mică. Viteza mai mare de transformare a perlitei este determinată de suprafața mai mare de contact între ferită și faza bogată în carbon.

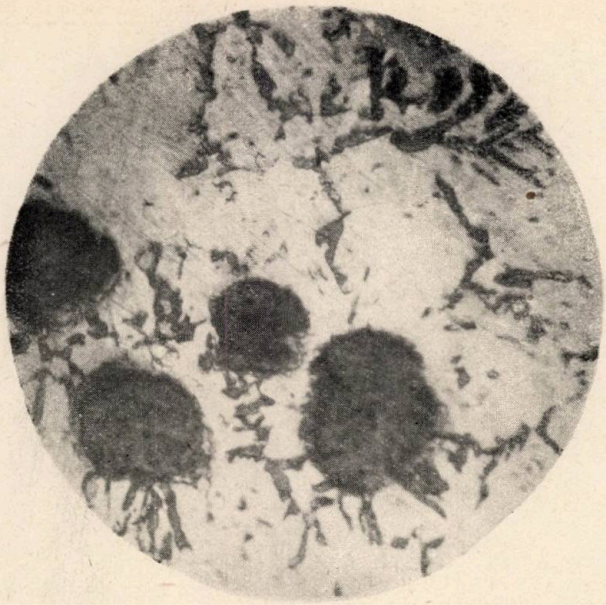


Fig. 12. — Microstructura eşantionului 519 cu structura iniţială feritică după menţinere de 3 min la 900°C răcire în aer. Grafit nodular, ferită, perlit-sorbită. Mărire × 500. Atac 2% nital.

Fig. 13. — Microstructura eşantionului *B* 563 cu structura iniţială feritică după menţinerea de 7 min la 825°C. răcire în apă. Grafit nodular ferită, martensită. Mărire × 350. Atac 2% nital.

Fig. 14. — Microstructura eşantionului 510 cu structura iniţială ferită după menţinerea de 30 min la 850°C călire în apă. Grafit nodular, ferită, martensită. Mărire × 500. Atac 2% nital.

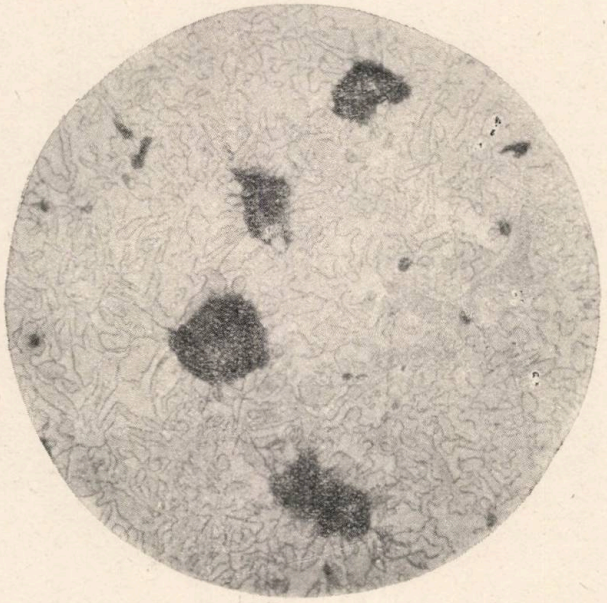


Fig. 15. — Microstructura eşantionului *B* 538 cu structură iniţial feritică după menţinere de 15 min la 825°C, răcire în apă. Grafit nodular, ferită, martensită, eutectic fosforos. Mărire × 350. Atac 2% nital.

Fig. 16. — Microstructura eşantionului 518 cu structura iniţială feritică după menţinere de 30 min la 900°C, răcire în aer. Grafit nodular, ferită, perlită-sorbită. Mărire × 500. Atac 2% nital.

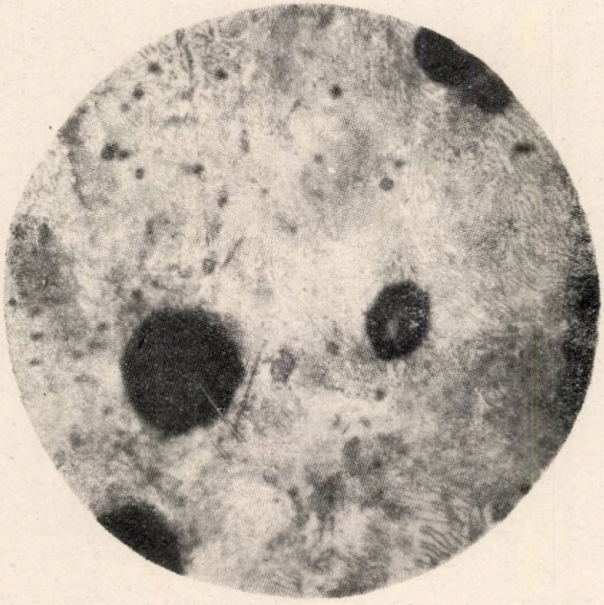


Fig. 17. — Microstructura eşantionului 542 cu structura iniţială perlitică după menţinere de 3 min la 850°C, răcire în aer. Grafit nodular perlită în descompunere început de formarea feritei. Mărire × 500. Atac 2% nital.

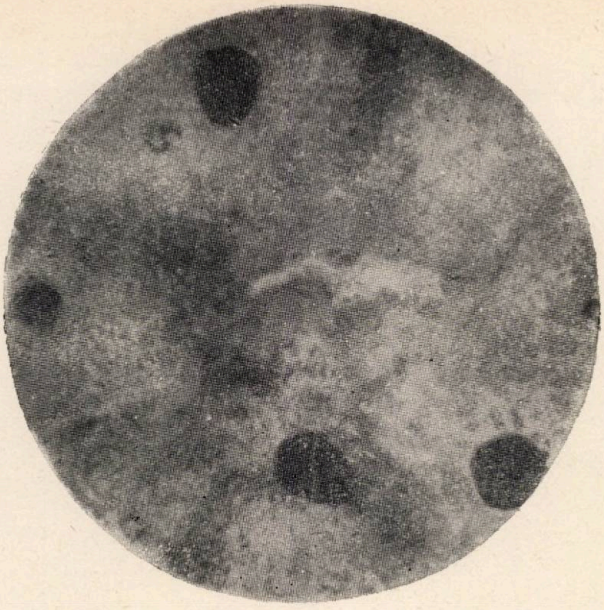


Fig. 18. — Microstructura eşantionului *A* 511 cu structura iniţială perlitică, după menţinere de 3 min la 800°C, răcire în apă. Grafit nodular, perlită cu cementită globulară, ferită, eutectic fosforos. Mărire × 350. Atac 2% nital.

Fig. 19. — Microstructura eşantionului *S* cu structura iniţială perlitică după menţinere de 10 min la 775°C, răcire în aer. Grafit nodular, perlită cu cementită globulizată, ferită, eutectic fosforos. Mărire × 500. Atac 2% nital.

Austenita este mai bogată în carbon în vecinătatea eutecticului fosforos și în vecinătatea grafitului (al cărui carbon se dizolvă în austenită).

În cazul menținerii izotermice a fontei cu structura inițială feritică la limita de sus a intervalului transformării eutectoide, ferita fixată prin călire nu are contact cu grafitul (fig. 14) sau cu eutecticul fosforos (fig. 15). În cazul eșantioanelor răcite la aer (normalizate) grafitizarea în timpul răcirii nu se dezvoltă într-o măsură apreciabilă (nu se ajunge la apariția feritei lîngă grafit și la grafitizarea fără contact prin intermediul feritei). La eșantioanele răcite la aer la care menținerea izotermică suficient de îndelungată asigură saturația avansată a austenitei în carbon se obține întotdeauna grafit înconjurat de perlită (fig. 16).

Transformarea feritei în austenită păstrează caracterul expus mai sus și în cazul transformărilor izotermice la temperaturi din intervalul transformării eutectoide.

După atingerea echilibrului între faze se obține o anumită proporție între ferită, austenită și grafit determinată de temperatura transformării respective (fig. 8 și 11). Transformarea are loc după sistemul stabilit.

În schimb mecanismul transformării izotermice a perlitei în intervalul transformării eutectoide este mult mai complex. Transformarea are loc întîi după sistemul metastabil, iar după aceea după cel stabil. În funcție de durata menținerii la temperatură, transformarea urmează în general următoarele etape.

La început are loc o grafitizare și o sferoidizare a cementitei din perlită (liniile punctate din figurile 6 și 9). În structură apare pe lîngă perlită și ferită. Descompunerea se face cu atît mai repede cu cît temperatura menținerii izotermice este mai apropiată de limita de sus a intervalului transformării eutectoide. Grafitizarea este însă cu atît mai intensă, deci se ajunge la un procent cu atît mai ridicat de ferită, cu cît temperatura transformării este mai aproape de limita de jos a intervalului transformării eutectoide.

Probele de normalizare și de călire de la diferite temperaturi fixează destul de bine transformările respective structurale (fig. 17, 18 și 19).

În acest caz predomină transformarea după sistemul metastabil (F + C + A, fiind prezent și grafitul).

Modificările structurale sînt reflectate și în modificarea durității. Se ating durități minime în cazul menținerii izotermice apropiate de limita de jos a intervalului transformării eutectoide (fig. 7 și 10).

Dacă mărim duratele de menținere la temperaturile transformărilor izotermice, peste procesul descris se suprapune procesul de formare a austenitei, care are loc atît după sistemul stabil cît și după cel nestabil. El corespunde mecanismului descris anterior. Austenita ce se formează se fixează atît în cazul probelor de răcire la aer prin perlită nouă (fig. 20), cît și în cazul probelor răcite la apă prin martensită (fig. 21).

După grafitizarea și transformarea în austenită a întregii cantități de perlită, transformarea continuă să se dezvolte după sistemul stabil. La începutul acestei perioade avem un procent mai ridicat de ferită ca cel corespunzător structurii de echilibru (fig. 19 sau 20). Acest lucru este valabil mai ales pentru temperaturile menținerii izotermice corespunzătoare mijlocului sau porțiunii de sus a intervalului transformării eutectoide.

Prin menținere izotermică se obține formarea unor cantități suplimentare de austenită (fig. 6 și 9) pînă la obținerea unor structuri de echilibru (fig. 23).

În cazul probelor răcite la apă suprafețele de separare a structurii (martensită și ferită) au un contur colțuros.

Durităților cresc (fig. 7 și 10) pînă la atingerea valorilor corespunzătoare structurilor de echilibru.

În tot timpul transformării cantitatea de fază nouă este mai mare pentru probele cu structură inițială perlitică ca pentru cele cu structura inițială feritică (curbele punctate deasupra celor pline în figurile 6 și 9, precum și în figurile 7 și 10). În stare de echilibru după menținerea izotermică suficient de lungă această diferență se micșorează. Ea persistă însă, pentru mențineri izotermice la temperaturi corespunzătoare limitei de sus a intervalului transformării eutectoide. În acest caz transformarea păstrează pînă la sfîrșit caracterul metastabil.

Transformările se produc mai repede și echilibrul se atinge mai repede în cazul structurii inițiale perlitice ca în cazul celor feritice, precum și în cazul structurilor mai fine obținute prin recoacere sau normalizare prealabilă.

Probele de normalizare și de călire scot în evidență aceleași dependențe ale cineticii transformărilor analizate.

În cazul fontei cercetate, cu conținut scăzut de mangan, procesul de sferoidizare a cementitei din perlită se dezvoltă foarte slab. Pentru a se obține perlita globulară trebuie să avem un conținut mai ridicat de mangan care frînează grafitizarea la temperaturile transformării eutectoide [1].

6. GRAFITIZAREA CEMENTITEI DIN PERLITĂ LA TEMPERATURI INFERIOARE INTERVALULUI EUTECTOID

Descompunerea izotermică, la temperaturile studiate a cementitei din perlită este dată în figura 24. Pe aceeași diagramă s-au trecut pentru comparație și curbele descompunerii perlitei pentru temperaturile 775, 800 și 850°C din intervalul de temperaturi al transformării eutectoide obținute în determinările precedente (răcirea eșantionului tot la aer), iar pe diagrama din figura 25 s-a trasat variația durității în funcție de durata menținerii la aceleași temperaturi.

Folosindu-se datele din figura 24 s-au construit curbele descompunerii izotermice a cementitei din perlită (fig. 26).

Din datele de mai sus rezultă că descompunerea cementitei din perlită la temperaturi inferioare intervalului transformării eutectoide se face relativ repede. Durata descompunerii complete este de circa 60 minute la 750°C, 150 minute la 700°C și probabil 600 minute la 650°C.

Grafitul format în urma descompunerii cementitei se alătură grafitului existent. Grafitizarea se face prin intermediul feritei (grafitizarea fără contact). Grafitizarea este însoțită de sferoidizarea cementitei. Perlita globulară apare însă în cantități mici numai spre sfîrșitul grafitizării

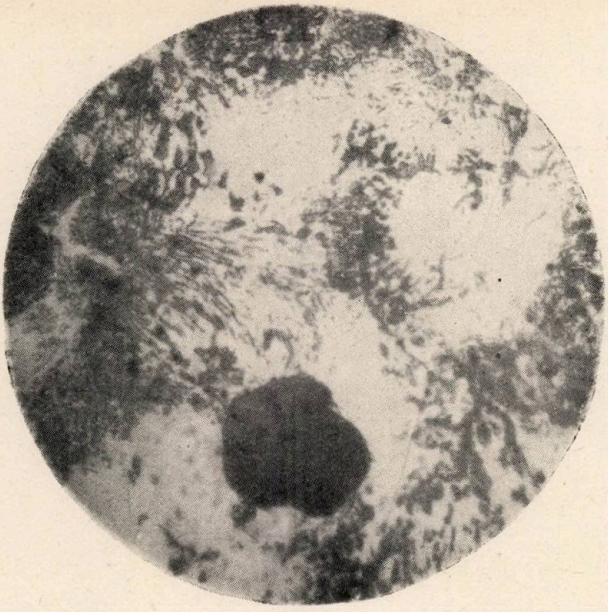


Fig. 20. — Microstructura eşantionului 543 cu structura iniţial perlitică după menţinere de 7 min la 850°C răcire în aer. Grafit nodular perlită cu cementită globulară, ferită, perlit-sorbită provenită din normalizare. Mărire × 500. Atac 2% nital.

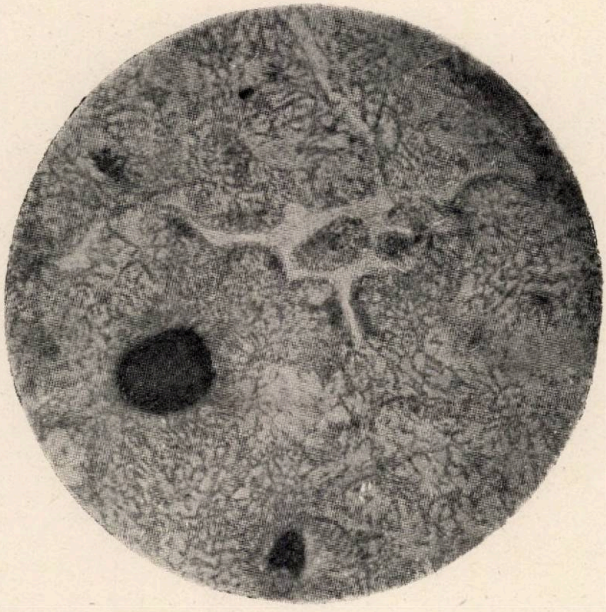


Fig. 21. — Microstructura eşantionului 597 cu structura iniţială perlitică după menţinere de 2 min 30 sec la 850 °C răcire în apă. Grafit nodular perlită cu cementită globulară, ferită, martensită, eutectic fosforos. Mărire × 350. Atac 2% nital.

Fig. 22. — Microstructura eşantionului 539 cu structura iniţial perlitică după menţinere de 15 min la 850°C, răcire în aer. Grafit nodular, ferită, perlit-sorbită. Mărire × 500. Atac 2% nital.

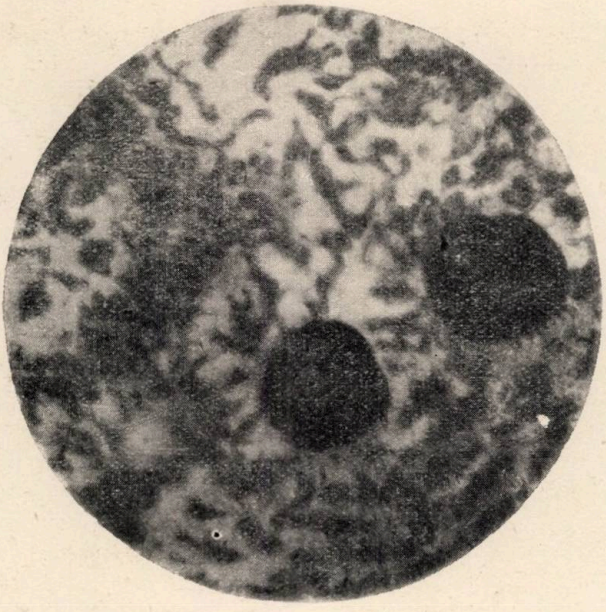


Fig. 23. — Microstructura eşantionului 536 cu structura iniţială perlitică după menţinere de 120 min la 850°C, răcire în aer. Grafit nodular, ferită, perlit-sorbită. Mărire × 500. Atac 2% nital.

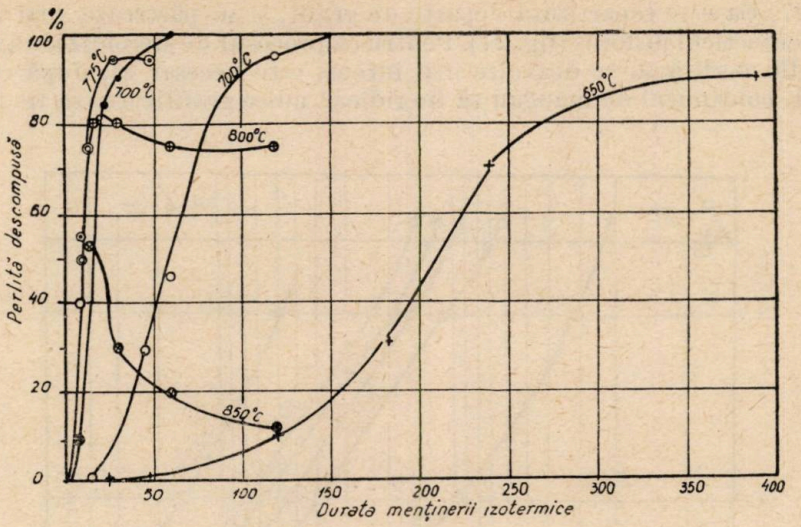


Fig. 24. — Descompunerea cementitei din perlită.

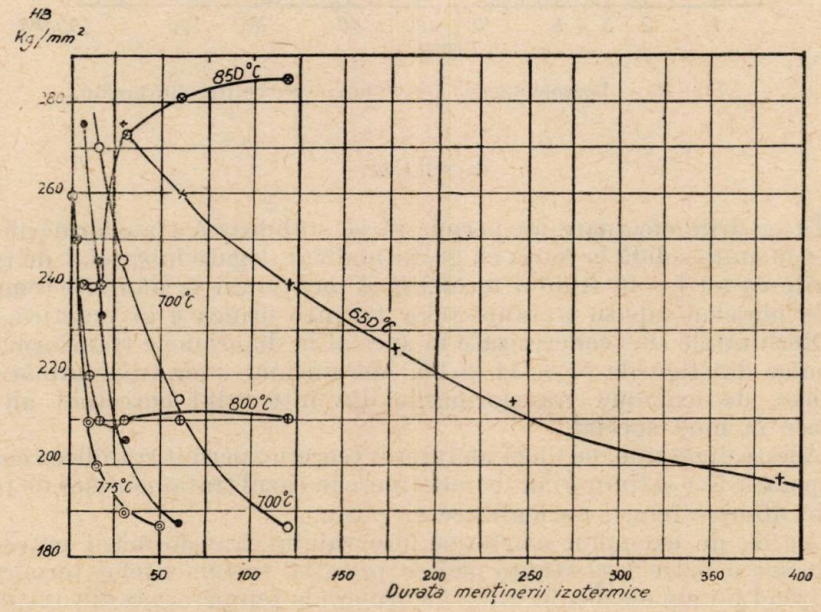


Fig. 25. — Variația durității în urma descompunerii cementitei din perlită.

(fig. 27).Ea este repartizată departe de grafit, și se păstrează mai ales pe lîngă eutecticul fosforos (fig. 27). Pentru ca procesul de sferoidizare a cementitei din perlită să se dezvolte mai intens, este necesar ca, după cum s-a arătat, conținutul de mangan să fie ridicat, adică grafitizarea să fie frînată.

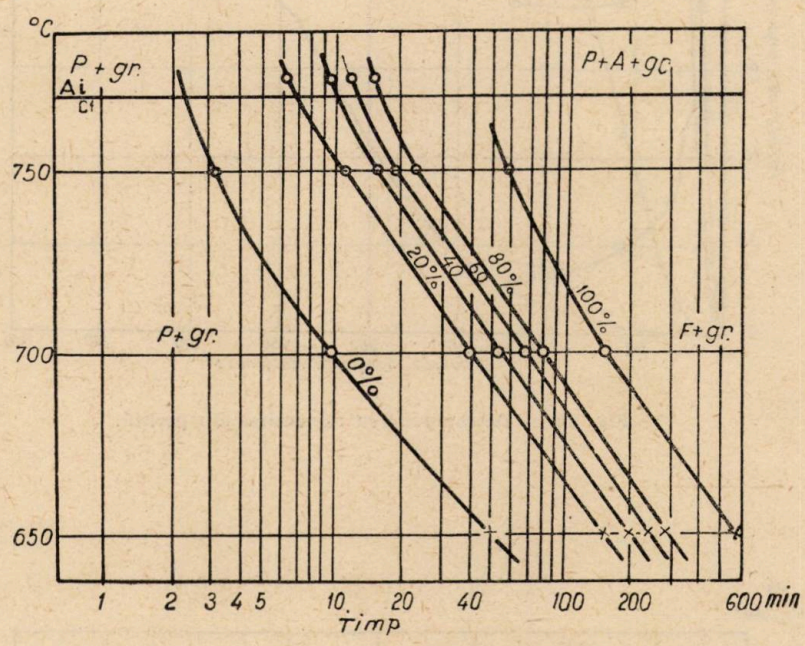


Fig. 26. — Descompunerea izotermică a cementitei din perlită.

CONCLUZII

Încercările efectuate au permis să se stabilească transformările izotermice în stare solidă la fonta cu grafit nodular, legate în special de transformările ce au loc în timpul încălzirii și menținerii la anumite temperaturi ale pieselor supuse tratamentelor termice utilizate în practică.

Rezultatele sînt concretizate în special în diagramele transformărilor izotermice din figurile 5, 8, 11 și 26. Mecanismul unor transformări mai complexe, de exemplu transformările din intervalul eutectoid au fost analizate în mod special.

Aceste diagrame, pe lîngă un interes teoretic, permit stabilirea corectă a temperaturilor și timpurilor de menținere în cazul tratamentelor de recoacere de diferite feluri, normalizare și călire.

Astfel, de exemplu, existența intervalului transformării eutectoide stabilit are o mare importanță pentru practica tratamentelor termice. În primul rînd putem obține, în urma menținerii la temperatura din intervalul respectiv, și a răcirii adecvate (recoacere, normalizare) o structură cu pro-

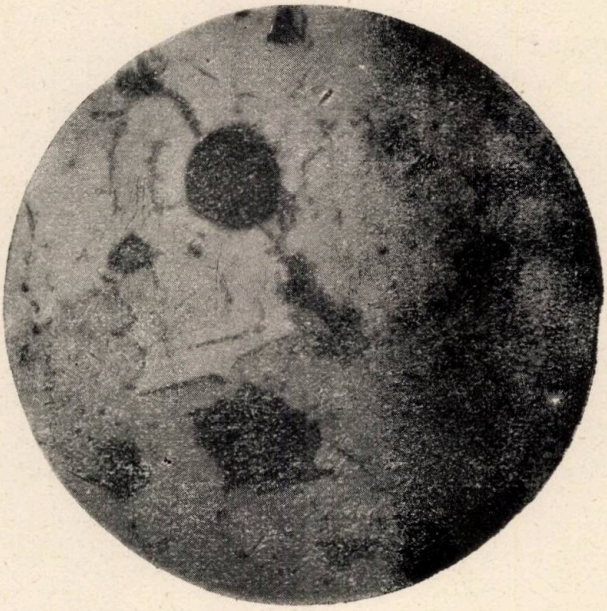


Fig. 27. — Microstructura eşantionului 532 după menţinerea izotermică de 22 min la 750°C, răcire în aer. Mărire × 500. Atac 2% nital.

porția dorită de ferită. Reglarea cantității de ferită permite obținerea unei alungiri mai ridicate sau mai scăzute pe seama variației inverse a rezistenței (în acest caz trebuie mărit procentul de mangan pentru a frîna grafitizarea la temperaturi inferioare intervalului transformării eutectoide). Totodată rezultă inutilitatea menținerii la temperaturile din intervalul transformării eutectoide în cazul cînd urmărim obținerea unor structuri pur feritice. O astfel, de structură se obține, după cum se vede, numai în cazul menținerii (sau răcirii încete) la temperaturile inferioare intervalului de temperaturi a transformării eutectoide.

Pe baza diagramelor construite se pot deci prescrie corect și complet tratamentele de recoacere și normalizare. Pentru prescrierea completă a tratamentelor de călire este necesară cunoașterea diagramelor transformării izotermice a austenitei subrăcite. Aceste diagrame n-au fost studiate, ele constituind o problemă aparte; ele au fost construite pentru unele fonte cu grafit nodular [5] și [6].

Caracteristicile fontei studiate dovedesc că fonta cu grafit nodular elaborată din fonta Vlăhița este un material de calitate avînd unele caracteristici prețioase, mai ales în ceea ce privește viteza mare a transformărilor structurale, necesitînd deci durate mici de încălzire pentru efectuarea tratamentului termic.

La executarea lucrării a dat un concurs prețios tov. ing. C. Teodorescu.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

ГРАФИТИЗАЦИЯ, ОБРАЗОВАНИЕ АУСТЕНИТА, РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЛИТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе рассматриваются изотермические превращения при нагреве чугуна с шаровидным графитом, а именно графитизация первичного и вторичного цементита, образование аустентита, превращение в эвтекоидном интервале и графитизация перлитового цементита.

Опыты проводились на чугуне с шаровидным графитом, полученном из чушкового чугуна Влахица, применяемого обычно для этой цели в промышленности.

При выполнении опытов применялся метод микроструктурного анализа и определение твердости. Полученные результаты мало расходятся между собою.

На основании проведенных опытов были построены диаграммы изотермических превращений, показанные на рис. 5, 8, 11 и 26, конкретизирующие полученные результаты.

Одновременно подробно анализируется характер некоторых превращений, особенно в эвтокоидном интервале температур; они

изучаются на чугунах с ферритовой или перлитной исходной структурой. Подчеркивается комплексный характер этих превращений, протекающих по стабильной, метостабильной или по обеим системам.

Исследования и диаграммы изотермических превращений представляют теоретический и практический интерес. Полученные данные могут служить для установления режима правильного отпуска, графитизации первичного или же перлитного цементита, определения времени выдержки под закалку или других термических обработок, с целью получения определенных свойств испытанных чугунов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменения твердости в зависимости от температуры закалки. Кривая *F* ½ — исходная ферритовая структура (литая); время выдержки при температуре закалки ½ часа. Кривая *F* 2 — исходная ферритная структура (после предварительного отжига); время выдержки при температуре закалки 2 часа. Кривая *P* 2 — исходная перлито-сорбитная структура (после нормализации); время выдержки при температуре закалки 2 часа.

Рис. 2. — Интервалы эвтекоидного превращения. Качественное и количественное изменение структуры основной металлической массы в зависимости от температуры изотермической выдержки (продолжительность выдержки 2 часа). *PN* — исходная перлитная структура, образцы нормализованы. *FN* — исходная ферритовая структура; образцы нормализованы. *PC* — исходная перлитная структура; образцы закалены. *FC* — исходная ферритовая структура, образцы закалены.

Рис. 3. — Распад свободного цементита.

Рис. 4. — Изменения твердости в зависимости от распада свободного цементита.

Рис. 5. — Изотермический распад свободного цементита.

Рис. 6. — Образование перлита при нормализации образцов с исходной ферритовой *F* (сплошная линия) или перлитной *P* (прерывистая линия) структурой.

Рис. 7. — Изменение твердости в случае нормализации образцов чугуна с исходной ферритовой *F* (сплошная линия) или перлитной *P* (прерывистая линия) структурой.

Рис. 8. — Изотермическое превращение феррита в аустенит (аустенит, зафиксированный нормализацией).

Рис. 9. — Образование мартенсита при закалке в воде образцов чугуна с исходной ферритовой *F* (сплошная линия) или перлитной *P* (прерывистая линия) структурой. Тире — точкой — тире обозначено изменение содержания перлита + мартенсита.

Рис. 10. — Изменение твердости при закалке образцов чугуна с начальной ферритовой *F* (сплошная линия) или перлитной *P* (прерывистая линия) структурой.

Рис. 11. — Изотермическое превращение феррита в аустенит (аустенит зафиксирован закалом).

Рис. 12. — Микроструктура образца 519 с ферритовой исходной структурой после выдержки в течение 3 минут при 900°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, феррит, перлит-сорбит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 13. — Микроструктура образца *B* 563, с ферритовой исходной структурой после выдержки в течение 7 минут при 825°; охлаждение в воде. Шаровидный графит, феррит, мартенсит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 350 ×.

Рис. 14. — Микроструктура образца 510 с ферритовой исходной структурой, после выдержки в течение 30 минут при 850°; закалка в воде. Графит шаровидной формы, феррит, мартенсит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте, 500 ×.

Рис. 15. — Микроструктура образца *B* 538 с ферритовой исходной структурой после выдержки в течение 15 минут при 825°; охлаждение в воде. Шаровидный

графит, феррит, мартенсит, фосфидная эвтектика. Травление 2% азотной кислотой, в этиловом спирте. 350 ×.

Рис. 16. — Микроструктура образца 518 с ферритовой исходной структурой после выдержки в течение 30 минут при 900°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, феррит, перлит-сорбит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 17. — Микроструктура образца 542, с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 3 минут при 850°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, перлит в распаде, начало образования феррита. Травление 2% азотной кислоты в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 18. — Микроструктура образца *A* 511 с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 3 минут при 800°; охлаждение в воде. Шаровидный графит, перлит с шаровидным цементитом, феррит, фосфидная эвтетика. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 350 ×.

Рис. 19. — Микроструктура образца *S* с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 10 минут при 775°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, перлит с шаровидным цементитом, феррит, фосфидия эвтетика. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 300 ×.

Рис. 20. — Микроструктура образца 543 с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 7 минут при 850°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, перлит с шаровидным цементитом, феррит, перлит-сорбит, полученные при нормализации. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 21. — Микроструктура образца 597 с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 2'30" при 850°; охлаждение водой. Шаровидный графит, перлит с шаровидным цементитом, феррит, мартенсит, фосфидная эвтетика. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 350 ×.

Рис. 22. — Микроструктура образца 539 с перлитной исходной структурой после выдержки в течение 15' при 850°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, феррит, перлит-сорбит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 23. — Микроструктура образца 536 с перлитной исходной структурой после выдержки 120' при 850°; охлаждение на воздухе. Шаровидный графит, феррит, перлит-сорбит. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

Рис. 24. — Распад цементита из перлита.

Рис. 25. — Изменение твердости в зависимости от распада цементита из перлита.

Рис. 26. — Изотермический распад цементита из перлита.

Рис. 27. — Микроструктура образца 532 после изотермической выдержки в течение 22' при 750°; охлаждение на воздухе. Травление 2% азотной кислотой в этиловом спирте. 500 ×.

QUELQUES PROBLÈMES DE LA CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS ISOTHERMES, À L'ÉTAT SOLIDE, DE LA FONTE À GRAPHITE NODULAIRE

GRAPHITISATION, FORMATION DE L'AUSTÉNITE ET DÉCOMPOSITION DE LA PERLITE

(RÉSUMÉ)

On étudie dans le présent article les transformations isothermes à l'échauffement des fontes à graphite nodulaire, à savoir : graphitisation de la cémentite primaire et secondaire, formation de l'austénite, transformations dans l'intervalle eutectoïde et graphitisation de la cémentite de la perlite.

Les essais ont été faits sur la fonte à graphite nodulaire, élaborée à partir de la fonte de première fusion de Vlahița, couramment utilisée à cet effet dans l'industrie.

Les recherches ont été effectuées suivant la méthode microstructurale et celle de la dureté. Les résultats obtenus par les deux voies sont concordants.

Les essais ont permis de construire les diagrammes des transformations isothermes des figures 5, 8, 11 et 26, qui rendent d'une manière concrète les principaux résultats obtenus.

En même temps, le caractère de certaines transformations est analysé en détail, surtout celles de l'intervalle eutectoïde. Celles-ci sont étudiées sur des structures initiales ferritiques ou perlitiques. On fait ressortir le caractère complexe de ces transformations, qui se produisent d'après le système stable, métastable ou mixte.

Les recherches ainsi que les diagrammes des transformations isothermes construits, présentent un intérêt théorique, en même temps qu'une importance pratique. Les données acquises peuvent être utilisées comme prescriptions correctes pour les traitements de recuit, de graphitisation de la cémentite primaire ou de celle de la perlite, de normalisation ainsi que pour établir la durée du maintien avant la trempe ou pour tout autre traitement thermique, en vue d'obtenir certaines caractéristiques des fontes soumises aux essais.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la dureté avec les températures de trempe. Courbe *F* 1/2, pour structure initiale ferritique (de coulée) ; durée de maintien à la température de trempe + : 1/2 heure. Courbe *F* 2, structure initiale ferritique (après recuit préalable) ; durée de maintien à la température de trempe : 2 heures. Courbe *P* 2, structure initiale perlite-sorbitique (après normalisation) ; durée de maintien à la température de trempe : 2 heures.

Fig. 2. — Intervalles de la transformation eutectoïde. Variation qualitative et quantitative de la structure de la masse métallique de base, avec les températures du maintien isotherme (durée du maintien : 2 heures). *PN* — structure initiale perlitique ; échantillons normalisés. *FN* — structure initiale ferritique ; échantillons normalisés. *PC* — structure initiale perlitique ; échantillons trempés. *FC* — structure initiale ferritique ; échantillons trempés.

Fig. 3. — Décomposition de la cémentite libre.

Fig. 4. — Variation de la dureté par suite de la décomposition de la cémentite libre

Fig. 5. — Décomposition isotherme de la cémentite libre.

Fig. 6. — Formation de la perlite dans le cas de la normalisation des échantillons à structure initiale ferritique *F* (trait plein) ou perlitique *P* (tirets).

Fig. 7. — Variation de la dureté dans le cas de la normalisation des échantillons de fonte à structure initiale ferritique *F* (trait plein) ou perlitique *P* (tirets).

Fig. 8. — Transformation isotherme de la ferrite en austénite (austénite fixée par normalisation).

Fig. 9. — Formation de la martensite dans le cas de la trempe dans l'eau des échantillons de fonte à structure initiale ferritique *F* (trait plein) ou perlitique *P* (tirets). La courbe en tiret-point-tiret rend la variation de la teneur en perlite + martensite.

Fig. 10. — Variation de la dureté dans le cas de la trempe des échantillons de fonte à structure initiale ferritique *F* (trait plein) ou perlitique *P* (tirets).

Fig. 11. — Transformation isotherme de la ferrite en austénite (austénite fixée par trempe).

Fig. 12. — Microstructure de l'échantillon 519 à la structure initiale ferritique, maintenu 3 min. durant à 900°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, ferrite, perlite-sorbite. Gr. × 500. Attaque au nital 2 %.

Fig. 13. — Microstructure de l'échantillon *B* 563, à la structure initiale ferritique, maintenu 7 min. à 825°C, refroidi à l'eau. Graphite nodulaire, ferrite, martensite. Gr. × 350. Attaque au nital 2%.

Fig. 14. — Microstructure de l'échantillon 510, à la structure initiale ferritique, maintenu 30 min. à 850°C ; trempé dans l'eau. Graphite nodulaire, ferrite, martensite. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 15. — Microstructure de l'échantillon *B* 538, à la structure initiale ferritique, maintenu 15 min. à 825°C, refroidi à l'eau. Graphite nodulaire, ferrite, martensite, eutectique phosphoreux. Gr. × 350. Attaque au nital 2%.

Fig. 16. — Microstructure de l'échantillon 518, à la structure initiale ferritique, maintenu 30 min. à 900°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, ferrite, perlite-sorbite. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 17. — Microstructure de l'échantillon 542, à la structure initiale perlitique, maintenu 3 min. à 850°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, perlite en décomposition, début de formation de la ferrite. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 18. — Microstructure de l'échantillon *A* 511, à la structure initiale perlitique, maintenu 3 min. à 800°C, refroidi à l'eau. Graphite nodulaire, perlite à cémentite globulaire, ferrite, eutectique phosphoreux. Gr. × 350. Attaque au nital 2%.

Fig. 19. — Microstructure de l'échantillon *S*, à la structure initiale perlitique, maintenu 10 min. à 775°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, perlite à cémentite globulisée, férrite, eutectique phosphoreux. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 20. — Microstructure de l'échantillon 543, à la structure initiale perlitique, maintenu 7 min. à 850°C ; refroidi à l'air. Graphite nodulaire, perlite à cémentite globulaire, ferrite, perlite-sorbite provenant de la normalisation. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 21. — Microstructure de l'échantillon 597, à la structure initiale perlitique, maintenu 2 min., 30 sec., à 850°C, refroidi à l'eau. Graphite nodulaire, perlite à cémentite globulaire, ferrite, martensite, eutectique phosphoreux. Gr. × 350. Attaque au nital 2%.

Fig. 22. — Microstructure de l'échantillon 539, à la structure initiale perlitique, maintenu 15 min. à 850°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, ferrite, perlite-sorbite. Gr. × 550. Attaque au nital 2%.

Fig. 23. — Microstructure de l'échantillon 536, à la structure initiale perlitique, maintenu 120 min. à 850°C, refroidi à l'air. Graphite nodulaire, ferrite, perlite-sorbite. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

Fig. 24. — Décomposition de la cémentite de la perlite.

Fig. 25. — Variation de la dureté par suite de la décomposition de la cémentite de la perlite.

Fig. 26. — Décomposition isotherme de la cémentite de la perlite.

Fig. 27. — Microstructure de l'échantillon 532, après 22 min. de maintien isotherme à 750°C, refroidi à l'air. Gr. × 500. Attaque au nital 2%.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Raşeev, *Fonte modificate cu grafit nodular şi lamelar în construcţii de maşini*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1953.
2. I. O. Tîpin, *Mehaniceskie svoistva ciuguna so sferoidalinîm grafitom*. TNIITMAS Kniga 55, Maşghiz, Moscova, 1953, p. 37.
3. D. Raşeev şi C. Teodorescu, *Studiul asupra înlocuirii fontei maleabile cu fontă cu grafit nodular la piese pentru maşini agricole*. Metalurgia şi construcţia de maşini, 1956, nr. 6, p. 41.
4. D. Raşeev, *Tratamentul termic al fontelor cu grafit nodular*. Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie, 1952, t. III, nr. 1—2, p. 117.
5. V. I. Prosvirin i N. A. Patrina, *Izotermiceskaia zakalka visokoprocinogo ciuguna s şarovidnîm, grafitom*. Metallovedenie i obrabotka metallov, 1955, nr. 2, p. 42.
6. T. G. Denidova i M. N. Guneavski, *Izotermiceskaia zakalka ciuguna s şarovidnîm grafitom*. Liteinoe proizvodatvo 1955, nr. 2, p. 20.
7. P. I. Stepin, *Prokalivaemost ciuguna*. Liteinoe proizvodstvo, 1950, nr. 2, p. 12.

8. A. V. Nazarova i T. G. Demidova, *Polucenie i termiceskaia obrabotka ciuguna s globulearnîm grafitom.* Liteinoe proizvotstvo, 1952, nr. 4, p. 22.
9. N. M. Zarubin i I. O. Tipin, *Vlianie termiceskoi obrabotki na structuru i mehaniceskie svoistva ciuguna so sferoidalinîm grafitom. Visokoprocinti ciugun so sferoidalinîm grafitom.* TNIITMAS Kniga 55, Maşghiz, Moscova, 1953, p. 55.
10. A. A. Vasilenko i K. K. Projoga, *Termiceskaia obrabotka ciuguna s globulearnîm grafitom. Visokoprocinti ciuguni.* Maşghiz, Kiev, 1954, p. 93.
11. M. N. Kuneavski, *Osnovî termiceskoi obrabotki ciuguna. Metalloredenie i termiceskaia obrabotka.* VNITOMAS, Maşghiz, Moscova, 1955, p. 232.
12. I. N. Bogacev, *Metallografia ciuguna.* Maşghiz, Moscova, 1952.

PUTEREA DESULFURANTĂ A ZGURILOR DE FURNAL ÎNALT

VI. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE, PENTRU SULF, A ZGURILOR SISTEMULUI SiO_2 — CaO — MnO, ÎN STARE LICHIDĂ, LA 1 425°C

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. Stadiul actual al problemei desulfurării. O serie sistematică [1] de cercetări experimentale asupra capacității de absorbție, pentru sulf, a mai multor grupe de zguri sintetice — topite, în condiții de echilibru, la diferite temperaturi — a condus pe autor la stabilirea unei relații generale cantitative :

$$\text{(grame)} \quad 100\ S = k_c\ [c - 0{,}560(s - 1{,}863\ m - 2{,}230\ f)] \qquad (1)$$

care permite calculul numărului maxim de grame de sulf (S), pe care-l poate absorbi, la temperatura T°K, o cantitate de 100 grame zgură, alcătuită din

$$s\ \%\ SiO_2, \quad c\ \%\ CaO, \quad m\ \%\ MgO \quad \text{și} \quad f\ \%\ FeO$$

coeficientul de temperatură k_c având semnificația ce se va vedea ceva mai departe.

Exprimînd compozițiile zgurilor în molecule %, relația (1) poate fi scrisă sub forma mai sugestivă :

$$\text{(mol)} \quad S = k_T \left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}\ m - \frac{8}{3}\ f\right)\right], \qquad (2)$$

în care simbolurile literale indică însă conținuturi exprimate în procente moleculare. Relația (2) este valabilă pentru toate zgurile de furnal

înalt, de compoziții obișnuite, cu excepția celor care ar conține proporții excesive de MgO sau de FeO. Ea le include însă pe cele care ar conține proporții, chiar foarte mari, de alumină, această substanță fiind dovedită a nu juca nici un rol activ în procesul de desulfurare.

Interpretarea fizică a relațiilor (1) și (2) este următoarea: în stare lichidă, zgurile care conțin numai silice, alumină și calce, sînt alcătuite din rețele ionice de Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+} și O^{2-}. Asupra configurațiilor structurale ale acestor rețele, autorul nu s-a putut pronunța deocamdată decît în linii generale. În contact cu o fontă sulfuroasă, la o anumită temperatură, o zgură de acest fel poate absorbi o cantitate fixă și bine determinată de sulf, care se leagă cu ionii Ca^{2+}, formînd niște grupări ionice — fie simple, fie oarecum mai complexe — în a căror compoziție, variabilă în funcție de temperatură ionii, de calciu — sau de calce — și cei de sulf intră în proporții care se pot exprima prin formula k_T (CaO).S, sau eventual k_TCa.S.

La această acțiune, nu participă însă toți ionii Ca^{2+} prezenți, ci numai o parte din ei, și anume cei care rămîn în surplus, după anagajarea tuturor ionilor Si^{4+} — sau SiO_4^{4-} — în formarea unor grupări ionice complexe, a căror compoziție corespunde formulei chimice $3CaO.5SiO_2$. Aceste grupări sînt lipsite de orice activitate — ori *reactivitate* — termodinamică față de sulf.

Dacă unei zguri, care s-ar afla în această stare, i se fac adause progresive de oxid de magneziu, ionii Mg^{2+} se substituie ionilor Ca^{2+}, în grupările mai sus menționate, care trec progresiv la formula $4MgO.5SiO_2$, cu eliberarea unei proporții corespunzătoare de „calce", care devine astfel disponibilă pentru desulfurare. Cu chipul acesta, zgura poate să absoarbă încă un plus de sulf, din cel cuprins în fonta cu care se află în contact.

Această acțiune se continuă pînă la trecerea întregei cantități de silice prezentă, sub forma de grupări inactive $4MgO.5SiO_2$, în care caz întreaga proporție de calce prezentă devine disponibilă pentru desulfurare. Dacă se continuă adăugarea de magnezie și dincolo de această limită (mol.MgO $\geqslant$ 0,8 mol.SiO_2), prisosul de magnezie devine el însuși disponibil pentru desulfurare, prin formarea unor grupări sulfuroase, a căror formulă k_m (MgO).S este încă în curs de cercetare.

Față de grupările $3CaO.5SiO_2$, ionul Fe^{2+} — al cărui diametru (0,75Å) este mai mic decît al ionului Ca^{2+} (0,94Å) — are o comportare similară cu a ionului Mg^{2+}, în sensul că provoacă formarea de grupări inactive $3FeO.8SiO_2$, cu punere în libertate de calce, capabilă de a provoca un plus de desulfurare. În schimb, el rămîne inactiv față cu grupările $4MgO.5SiO_2$, care cuprind ioni Mg^{2+}, de diametre (0,65Å) mai mici decît al său.

După angajarea întregii cantități de silice, sub forma de grupări inactive $4MgO.5SiO_2$ și $3FeO.8SiO_2$, orice surplus de oxid feros dă loc la formarea de entități desulfurante, a căror compoziție k_f(FeO).S variază în funcție de temperatură. De exemplu, pentru temperatura de 1 500°C (1 773°K), compoziția acestor entități fero-sulfuroase corespunde formulei 25FeO.S.

2. Aspectul termodinamic al desulfurării. Față de cele arătate mai sus — și limitînd discuția numai la cazul zgurilor în care proporțiile de MgO și de FeO nu întrec capacitatea de legare a silicei prezente, așa cum este întotdeauna cazul zgurilor de furnal înalt din practica industrială — se poate spune că acțiunea desulfurantă a acestora se datorește exclusiv conținutului lor de calce nelegată cu silicea, adică calcei disponibile pentru desulfurare. Proporția acestui fel de calce este dată de expresia din interiorul parantezei drepte a formulei (2), care reprezintă deci *concentrația termodinamică a calcei*, în sensul actualului punct de vedere asupra activităților termodinamice, ale diferitelor substanțe constitutive ale zgurilor topite.

Este de la sine înțeles că această *calce desulfurantă* — a cărei proporție se poate calcula cu ajutorul formulei (2) — nu este absolut „liberă", în sensul teoriei moleculare clasice [2], ci numai disponibilă pentru desulfurare, în prezența unei proporții îndeajuns de mari de sulf. În absența sulfului, cationii Ca^{2+} sînt totuși asociați cu ionii SiO_4^{4-}, într-un mod oarecare, formînd rețele ionice, ale căror configurații n-au fost deocamdată decît schițate, în lucrările anterioare ale autorului, dar care pot fi modificate de prezența anumitor anioni — ca de exemplu S^{2-} — sau chiar de a unor cationi — ca de exemplu Mg^{2+}, Fe^{2+} — mai reactivi decît cationul Ca^{2+}, adică cu diametre mai mici decît al acestuia.

Din cele arătate mai sus, rezultă în mod evident că coeficientul k_T, din formula (2), reprezintă *capacitatea unitară* de absorbție pentru sulf a calcei, în condițiile în care se găsesc ionii săi, în zgurile de un anumit tip — adică dintr-un anumit interval de compoziții — la o temperatură dată. Acest coeficient depinde de temperatură, motiv pentru care a și fost numit, de către autor — în primele sale lucrări asupra desulfurării — *coeficientul de temperatură* al desulfurării prin calce.

Folosind coeficienții numerici ai diferitelor formule parțiale, de tip (1) și (2), determinați în cursul celor cinci serii de experiențe date publicității pînă în prezent, autorul a arătat că dependența coeficientului k_T, de temperatura absolută K_T, poate fi reprezentată prin ecuația logaritmică

$$(\text{mol}) \quad \log_e\left(1+\frac{1}{k_T}\right) = \log_e\left(1+\frac{c}{S}\right) = 4{,}30\,\frac{2843 - T_i}{T_i} \qquad (3)$$

care dă rezultate satisfăcătoare cel puțin în domeniul de temperaturi în care s-a lucrat pînă în prezent (1 500 — 1 575°C). Ceva mai mult, este de subliniat faptul că aplicarea aceleiași formule, în cazul rezultatelor obținute de către F. D. Richardson și C. J. B. Fincham [3], în problema desulfurării — însă lucrînd în condiții experimentale cu totul altele decît ale autorului — dă rezultate numerice foarte satisfăcătoare. Aceasta arată că formula (3) își păstrează încă valabilitatea și pentru temperatura de 1 650°C, atinsă în cursul cercetărilor autorilor citați.

Cît despre valorile, pe care le are, la diferite temperaturi, coeficientul k_c — al formulei (1), care folosește compozițiile exprimate în proporții ponderale — ele se pot deduce din valorile calculate pentru k_T, cu ajutorul relației stoechiometrice $k_c = 57{,}1825\,k_T$.

3. Scopul lucrării și tehnica experimentală adoptată. Cele arătate mai sus au condus la ipoteza că domeniul de aplicare al relației logaritmice (3) s-ar putea întinde, nu numai către temperaturi mai înalte decît cele la care se lucrase pînă aici, dar și sub temperatura de 1 500°C, cea mai joasă dintre toate cele adoptate în cursul experimentărilor anterioare.

Pe de-altă parte, studiul sistematic al capacității de absorbție, pentru sulf, al zgurilor de diferite compoziții, s-a făcut pornind de la cazul sistemului ternar fundamental $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$, și trecînd apoi la sisteme din ce în ce mai complexe, pentru a se ajunge, în cele din urmă, la zguri de compoziția celor folosite efectiv în practica industrială. Prin urmare, influențele adauselor de MgO și de FeO fiind deja studiate, pentru a se ajunge efectiv la zguri de compoziție industrială, mai rămînea de parcurs o ultimă etapă și anume cea privitoare la rolul jucat de oxidul manganos în determinarea capacității de absorbție, pentru sulf, a zgurilor de compozițiile deja studiate.

Pe baza celor discutate mai sus, s-a socotit că aceste două ultime aspecte ale problemei puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt se pot studia împreună, și anume printr-o nouă serie de topiri experimentale făcute la o temperatură îndeajuns de joasă — în speță 1 425°C — asupra unor amestecuri de silice, calce și oxid manganos. Alegerea acestor compoziții, oarecum mai simple, s-a făcut pe de-o parte pentru a se putea merge pînă la proporții cît mai mari de oxid de mangan, iar pe de altă parte pentru a nu se complica în mod inutil lucrurile, prin introducerea de alumină și de magnezie, substanțe ale căror roluri în desulfurare fuseseră îndeajuns de bine puse la punct, în cursul lucrărilor anterioare.

S-a preparat așadar o serie de 50 de amestecuri, de compoziții variabile, din cuarț de Teregova, fin măcinat și purificat prin fierbere cu acizi, din carbonat de calciu purificat prin reprecipitare și apoi calcinat, și din carbonat de mangan p.a., supus în prealabil unei calcinări cît mai înaintate. Proporțiile de oxid de mangan, ale zgurilor sintetice astfel preparate, au fost făcute să varieze între limite mai largi decît cele între care sînt încadrate, în mod obișnuit, în zgurile de furnal înalt. Această extindere a fost socotită necesară pentru a se atenua cît mai mult cu putință efectele erorilor inevitabile, printr-o lărgire a domeniului valorilor numerice, între care urmau să se facă interpolările, necesare pentru determinarea relației cantitative căutate. Pe de altă parte, aceeași extindere era necesară și pentru a se putea determina, în măsura posibilului, puterea desulfurantă proprie a oxidului manganos, cu alte cuvinte pentru a se stabili formula chimică căreia i-ar corespunde, la 1 425°C, compoziția — variabilă în funcție de temperatură — a unor eventuale entități sulfo-manganoase.

Compozițiile diferitelor amestecuri au fost, prin urmare, alese așa încît punctele lor figurative să acopere, în diagrama sistemului $SiO_2 - CaO - MnO$ (fig. 1), nu numai domeniul care corespunde conținuturilor obișnuite în MnO ale zgurilor de furnal înalt, mai întotdeauna sărace în acest oxid, dar și o bună parte din spațiul dimprejur.

Fiece probă, destinată topirii, reprezenta cîte 50 g greutate totală din amestecul de materii prime respectiv, căruia i s-au mai adăugat apoi

cîte 120 g din aceeaşi fontă sintetică — foarte silicioasă, dar nemanganoasă şi conţinînd 0,80% S — care a mai fost folosită şi în toate experimentările anterioare. Pe urmă, totul a fost omogeneizat, într-un mojar de agat, şi comprimat în pastile, aşa ca să ocupe un volum cît mai mic, în recipientele de topire.

Este de la sine înţeles că ar fi fost de preferat ca topirile să se facă în creuzete de magnezită şi nu de grafit sintetic, cum s-a făcut de fapt, şi aceasta pentru a se evita eventualele reduceri parţiale ale oxidului manganos, prin acţiunea substanţelor cărbunoase din pereţii creuzetelor. S-a renunţat totuşi la utilizarea creuzetelor de magnezită, din cauza infiltrărilor de oxid de magneziu, constatate cu ocazia lucrărilor anterioare, şi aceasta cu atît mai mult cu cît ionul Mg^{2+}, mai activ decît ionul Mn^{2+}, era susceptibil de a-l disloca pe acesta din urmă, din toate eventualele lui asociaţii cu ionii silicioşi.

S-a recurs aşadar la creuzete de grafit — de 30 mm diametru interior şi 150 mm înălţime — şi exagerîndu-se în oarecare măsură proporţia de oxid de mangan, în diferitele amestecuri, s-a mers pînă la a se introduce mici cîtimi de cocs de petrol, cu scopul de a reduce la minimum riscurile unor supraoxidări eventuale ale oxidului manganos, în timpul topirilor. Adăugarea cocsului de petrol s-a mai făcut de altfel şi pentru a menţine conţinuturile în siliciu şi în carbon, ale fontei, la un nivel îndeajuns de ridicat ceea ce, după orientările rezultate din experienţele anterioare, părea a mări reactivitatea sulfului din fontă, cu alte cuvinte a favoriza desulfurarea.

Încălzirea creuzetelor s-a făcut într-un cuptor electric cu rezistenţă de cărbune, a cărui temperatură a fost menţinută, cu maximum de îngrijire posibil, la 1 425°C. Temperaturile au fost controlate cu ajutorul unui pirometru optic, bazat pe principiul compensării culorilor de incandescenţă.

O serie de încercări preliminare, de orientare, a arătat că unele dintre zgurile preparate în modul descris mai sus — şi mai ales cele relativ bogate în mangan — ajung să conţină, după solidificare şi răcire completă, şi oarecare proporţii dintr-un oxid superior oxidului manganos, foarte probabil MnO_3. Autorul a pus formarea acestuia pe seama unei eventuale transformări în stare solidă, analoagă cu cea semnalată de W. J. Crook [4], pentru cazul oxizilor de fier. S-a socotit aşadar că acest fenomen nu are nimic comun cu starea lichidă a aceloraşi zguri, astfel încît, cu ocazia analizelor chimice ale zgurilor experimentale propriu-zise, s-au făcut numai determinări de mangan total; iar rezultatele lor s-au recalculat în MnO, socotindu-se că acesta ar corespunde singurei stări de oxidare a întregei cantităţi de mangan din zgurile lichide. După cum se va vedea însă ceva mai departe, experienţa pare a arăta că premisa adoptată nu se verifică complet, decît doar pentru zgurile cu conţinuturi de mangan relativ reduse, şi anume numai pentru cele în care raportul mol MnO/mol SiO_2 este mai mic de 0,30. Se pare totuşi că, chiar în cazul conţinuturilor cu mult mai mari de MnO, proporţiile de oxid superior nu sînt decît de mică importanţă, în condiţiile în care s-a lucrat.

Înainte însă de a fi cunoscut această situație, care n-a apărut decît după terminarea părții experimentale, se socotise nimerit ca, în cursul preparării zgurilor sintetice să se introducă — în toate topiturile — mici cîtimi de cocs de petrol, începînd din momentul topirii complete a fiecărui amestec.

Urmarea — de altfel, așteptată — a acestei procedări a fost o deplasare generală a punctelor figurative ale diferitelor zguri, spre poziții ceva mai apropiate de latura SiO_2—CaO a triunghiului de referință, decît erau cele care reprezentau compozițiile amestecurilor inițiale. Este însă de la sine înțeles că — și fără de acest fenomen, suprapus celorlalte — tehnica preparării zgurilor sintetice n-a devenit satisfăcătoare decît după o minuțioasă punere la punct a modului de lucru, a cărui descriere mai de amănunt ar fi superfluă. Singurul fapt care merită o subliniere, în treacăt, este acela că s-a urmărit să se realizeze o constanță a compoziției — mai exact a conținutului în sulf — pentru fiecare topitură în parte. O serie de experiențe preliminare a arătat că, pentru aceasta, este necesar și suficient ca amestecul topit să fie menținut la temperatura de 1 425°C cîte două ore, socotite din momentul adăugării ultimei porțiuni de cocs de petrol — de altfel, numai una singură, în majoritatea cazurilor — ceea ce a făcut ca durata totală medie de topire să fie de aproximativ trei ore și jumătate.

După preparare, în condițiile descrise mai sus, s-a îndepărtat, din capătul de sus al fiecărei probe solidificate, cîte o porțiune de 1—2 mm care, în foarte rare cazuri, părea să aibă o culoare întrucîtva diferită de a corpului principal al zgurii. Acesta din urmă a fost apoi pulverizat, în întregime, și omogeneizat, în vederea analizei lui chimice, la care s-a procedat după metodele de lucru obișnuite. Determinările de sulf — dozat ca sulf total — n-au comportat nici o măsură de precauție, alta decît cele obișnuite, încercările de a doza sulful în stare de sulfat nedînd, în mai toate cazurile, decît valori numerice de ordinul erorilor experimentale.

O dată cu zgurile, au fost analizate și fontele, în contact cu care fuseseră topite. S-a socotit totuși că redarea rezultatelor analizelor acestora din urmă nu poate prezenta nici un interes, din punctul de vedere al stabilirii vreunei legi de repartiție a sulfului între zguri și băile metalice. Această chestiune a fost de altfel discutată pe larg într-o lucrare precedentă [1, e] din aceeași serie, astfel încît nu este cazul a insista mai mult asupra ei aci. Amintim numai că studiul amănunțit al problemei, pe un ansamblu mai mare de lucrări, arată că conținutul final în sulf al zgurilor nu depinde de proporția sulfului rămas în fontă după desulfurare, noțiunea de coeficient de repartiție, derivată din legea acțiunii maselor, neputîndu-și găsi o aplicație decît în cazul lichidelor ideale. Or, atît fontele cît și zgurile sînt soluții ale căror concentrații depășesc întotdeauna limitele de compoziție ale „soluțiilor diluate", astfel încît nu se supun legilor, cunoscute pînă azi, ale chimiei fizice.

4. Prezentarea rezultatelor pentru domeniul I. Tabloul nr. 1 indică rezultatele complete — exprimate în procente gravimetrice — ale determinărilor analitice, așa cum au fost obținute din analizele chimice.

Tabloul nr. 2 prezintă aceleaşi rezultate, însă recalculate în moli %, după ce s-a adus — în toate cazurile — la o sută, suma (mol SiO_2 + mol CaO + + mol MnO). Rezultă deci că cifrele înscrise în ultimele coloane ale tabloului nr. 2 — precum şi cele din figura 1 — reprezintă numărul total de moli de sulf, asociat cu 100 moli de oxizi fundamentali.

Tabloul nr. 1

Compoziţiile ponderale ale zgurilor sistemului SiO_2 – CaO – MnO saturate în sulf, la 1 425°C. Rezultatele determinărilor analitice

Zgura nr	Compoziţii (g%)			
	SiO_2	CaO	MnO	S
12	57,99	29,34	10,67	0,44
15	56,20	21,61	20,68	0,87
8	57,78	34,18	6,74	0,45
38	55,27	25,39	17,57	0,83
4	54,53	27,10	16,62	0,85
28	52,23	17,06	29,32	0,97
26	52,15	23,04	22,94	0,93
44	53,75	37,40	7,42	0,64
11	51,20	27,14	19,61	0,99
40	50,96	25,10	22,48	1,04
6	52,09	36,64	10,34	0,79
29	48,80	14,19	35,24	1,32
30	48,36	10,50	39,58	1,37
41	48,27	22,17	28,08	1,28
13	49,31	32,92	16,41	1,14
19	45,38	6,19	46,04	1,39
33	47,14	23,45	27,73	1,21
25	45,52	13,41	39,24	1,35
42	48,36	37,15	12,34	1,23
21	45,19	18,07	34,60	0,35
32	46,90	30,97	20,77	1,23
16	42,43	12,13	43,67	1,58
1	42,20	18,46	37,64	1,64
35	43,11	29,46	25,13	1,50
18	39,61	5,88	51,64	1,72
47	41,79	36,40	19,84	1,47
39	41,38	23,46	32,27	1,60
24	39,15	1,65	56,75	1,83
2	41,93	26,75	29,23	1,57
36	41,15	32,30	24,04	1,59
17	41,85	39,54	16,08	1,51
20	40,67	28,01	18,29	1,56
50	39,73	37,06	20,60	1,63
9	37,39	21,88	38,48	1,86
49	38,11	30,32	29,22	1,67
10	32,69	39,47	24,94	1,96
3	38,04	45,19	14,96	1,65
7	37,39	41,36	19,42	1,79

Acest mod de a exprima rezultatele a fost socotit drept cel mai adecuat scopului urmărit, el fiind singurul care nu complică lucrurile, prin introducerea unor funcţiuni matematice de gradul al doilea, pe lîngă că evită în acelaşi timp şi orice amplificare nedorită a efectelor erorilor

inevitabile. Pe de altă parte, conținuturile în sulf au fost exprimate cu trei cifre semnificative, după virgulă — în loc de două, cum se practică în mod obișnuit — tot numai din dorința de a nu agrava aceleași erori printr-o rotunjire, absolut empirică, a ultimelor cifre.

Tabloul nr. 2

Compozițiile moleculare ale zgurilor $SiO_2-CaO-MnO$ saturate în sulf la 1 425°C
Calculul proporțiilor de sulf absorbit

Zgura nr.	Compoziția de bază (mol %)			mol. S pentru 100 mol. (SiO_2 +CaO +MnO)		
	SiO_2	CaO	MnO	Determinat	Calculat	Diferența
12	58,90	31,92	9,18	0,830	0,890	+0,060
15	58,02	23,90	18,08	1,680	1,565	−0,125
8	57,72	36,58	5,70	0,845	0,774	−0,071
38	56,78	27,94	15,28	1,594	1,518	−0,076
4	55,75	29,86	14,39	1,662	1,562	−0,060
28	54,79	19,17	26,04	1,911	2,072	+0,161
26	54,18	25,64	20,18	1,902	1,960	+0,158
44	53,70	40,02	6,28	1,191	1,221	+0,030
11	52,85	30,01	17,14	1,927	1,993	+0,066
40	52,60	27,75	19,65	2,014	2,086	+0,072
6	52,04	39,21	8,75	1,477	1,567	+0,090
29	52,00	16,20	31,80	2,635	2,485	−0,150
30	51,93	12,08	35,99	2,760	2,610	−0,150
41	50,39	24,79	24,82	2,493	2,377	−0,116
13	50,08	35,82	14,10	2,162	2,118	−0,044
19	49,87	7,29	42,84	2,866	2,990	+0,124
33	49,78	26,14	24,08	2,350	2,470	+0,120
25	48,89	15,43	35,68	2,708	2,870	+0,162
42	48,88	40,22	10,90	2,325	2,268	−0,057
21	48,15	20,63	31,22	2,692	2,814	+0,122
32	48,02	33,97	18,01	2,355	2,451	+0,096
16	45,92	14,06	40,02	3,197	3,264	+0,067
1	44,97	21,07	33,96	3,261	3,177	−0,084
35	44,93	32,89	22,18	2,921	2,842	−0,074
18	44,19	7,03	48,78	3,599	3,668	+0,069
47	44,11	41,16	17,73	2,912	2,983	+0,071
39	44,10	26,78	29,12	3,194	3,118	−0,076
24	44,00	1,99	54,01	3,682	3,864	−0,182
2	43,98	30,06	25,96	3,091	3,039	−0,052
36	42,82	36,00	21,18	3,096	3,008	−0,088
17	42,78	43,30	13,92	2,886	2,801	−0,075
20	41,98	42,03	15,99	3,026	2,394	+0,092
50	41,01	40,98	18,01	3,148	3,080	−0,068
9	43,03	25,09	34,88	3,721	3,647	−0,074
49	39,98	34,07	25,95	3,270	3,397	+0,127
10	34,02	44,00	21,98	3,675	3,820	+0,155
3	38,38	38,84	12,78	3,014	3,168	+0,054
7	38,10	45,14	16,76	3,414	3,306	−0,108

Ceva mai mult, s-a căutat a se reduce, în măsura cea mai largă cu putință, efectele diferitelor cauze de erori, și aceasta prin tehnica adoptată atît la prepararea zgurilor sintetice, cît și cu ocazia determinărilor analitice. Este totuși de la sine înțeles că, oricare au fost precauțiile luate, nu s-au putut înlătura decît o parte din cauzele de erori și aceasta cu atît

mai mult cu cît prezentele cercetări privesc unul dintre domeniile cele mai expuse la erori [5], chiar dacă nu ar fi vorba decît de cele datorite analizelor chimice.

Modul adoptat pentru prezentarea rezultatelor de analiză corespunde unei reprezentări, a diferitelor zguri, prin niște puncte, în interiorul unei prisme drepte, în care conținuturile în sulf ar fi indicate, la o scară convenabilă, pe verticale. Sistemul de coordonate folosit permite, în același timp, și o reprezentare a rezultatelor experimentale sub forma proiecției cotate din figura 1, în care punctele figurative sînt proiectate pe planul de bază al prismei, cu indicarea proporțiilor molare de sulf, asociate — în fiecare caz în parte — cu 100 moli de substanțe fundamentale ($SiO_2 + CaO + MnO$).

Întocmai ca în toate lucrările precedente, din aceeași serie, constatîndu-se că toate punctele figurative din domeniul (I) din stînga, al prismei triunghiulare de referință se situează, în mod vizibil, într-un singur plan, urma să se caute expresia matematică a unui astfel de plan și anume a unuia care să reprezinte, cu o aproximație satisfăcătoare, pozițiile spațiale ale unui cît mai mare număr din acele puncte.

Față de cazul lucrărilor anterioare, problema se prezenta însă aici sub un aspect cu mult mai simplu, întrucît ecuația căutată nu putea fi decît o formă simplificată a unei ecuații generale de tip (2) și anume

$$(\text{mol}) \qquad S = k_T \left[c - \frac{3}{5} (s - k_n n) \right], \tag{4}$$

n reprezentînd proporția de MnO în diferitele zguri, exprimată în procente moleculare.

Încercîndu-se a se folosi, pentru coeficientul k_T, valoarea 1/17,26 dată de relația logaritmică (3) pentru temperatura de 1 425°C, s-a constatat că relația (4) ia forma definită

$$(\text{mol}) \qquad 1\,425^\circ\text{C} \quad S = \frac{1}{17{,}26} \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{10}{3} n \right) \right] \tag{5}$$

care a fost socotită ca foarte corespunzătoare, mai ales prin faptul că ea dă, pentru grupările ionice silico-calcice, aceeași formulă — $3CaO.5SiO_2$ — ca și în toate lucrările precedente, din aceeași serie de cercetări asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt.

Urma planului definit de ecuația (5) pe planul de bază al sistemului de reprezentare prismatic, descris în cele ce preced, adică în triunghiul SiO_2—CaO—MnO, este dreapta a cărei ecuație rezultă scriind $S = 0$, pentru relația (5), adică

$$(S = 0) \qquad 5c - 3s + 10n = 0. \tag{5'}$$

Această dreaptă intersectează, la rîndul său, muchiile SiO_2 — CaO și SiO_2—MnO ale triunghiului de bază în două puncte, ale căror poziții se pot determina scriind succesiv $n = 0$ și $c = 0$, ceea ce dă

$$S = 0,\ n = 0 \quad 5c = 4s \quad \text{și} \quad S = 0,\ c = 0 \quad 10n = 3s. \tag{5''}$$

Relațiile (5′) și (5″) arată că punctele despre care este vorba reprezintă situația a două zguri binare, ale căror compoziții corespund formulelor chimice $3CaO.5SiO_2$ și $3MnO.10SiO_2$. Pe de altă parte, din însuși faptul că punctele lor figurative se găsesc în planul de bază al prismei de referință — plan pentru care $S = 0$ — urmează că cele două zguri în chestiune sînt lipsite de putere desulfurantă. Aceeași concluzie este dealtfel valabilă pentru toate zgurile ale căror puncte figurative se află pe dreapta ce unește punctele $3CaO.5SiO_2$ și $3MnO.10SiO_2$ (ecuația 5′). Cu atît mai mult ea este valabilă pentru zgurile, ale căror puncte figurative cad mai spre vîrful SiO_2 decît dreapta în chestiune, căci în compozițiile tuturor acestora intră și un exces de silice liberă, peste cea pe care vor fi putut-o lega cantitățile prezente de MnO și de CaO, pe calea formării de grupări ionice inactive din punctul de vedere al desulfurării.

5. Interpretarea fizico-chimică a rezultatelor geometrice. Cele discutate pînă aici arată că zgurile care corespund ficcăreia dintre formulele $3CaO.5SiO_2$ și $3MnO.10SiO_2$, își au calcea angajată, în totalitatea ei, în formarea de grupări ionice silico-calcice, astfel încît ele nu pot exercita nici o acțiune desulfurantă asupra fontelor, în contact cu care ar fi topite.

Pe de altă parte, este de observat că diferitele zguri ale domeniului I, pe lîngă grupările mai sus menționate, mai conțin și ceva calce neasociată cu silicea. Proporția acesteia variază între zero (pentru punctele figurative care cad pe dreapta $3CaO.5SiO_2$—$MnO.10SiO_2$), și 100% (pentru vîrful CaO, al triunghiului de bază). În schimb însă, oxidul manganos, conținut în aceleași zguri este, în întregime, angajat — ca și o parte din calcea prezentă — sub forma de grupări $3MnO.10SiO_2$ și respectiv $3CaO.5SiO_2$.

Urmează așadar că acțiunea desulfurantă, a tuturor zgurilor domeniului I, trebuie atribuită exclusiv unei părți din calcea pe care o conțin și care este de fapt calcea lor *reactivă* din punctul de vedere al desulfurării. Aceasta reprezintă un prisos de calce, peste proporția care a fost necesară formării de entități $3CaO.5SiO_2$, prin asociere cu un rest din silicea prezentă, și anume cu restul rămas după angajarea întregei proporții de oxid manganos din zgură în grupări $3MnO.10SiO_2$.

Ansamblul constatărilor de mai sus, alături de o scrutare mai îndeaproape a relației cantitative (5), arată că orice cîtime de oxid feros, adăugată uneia oarecare din zgurile domeniului I—în timp ce aceasta se găsește în stare topită — deplasează o proporție corespunzătoare din calcea angajată în grupări $3CaO.5SiO_2$, făcînd-o disponibilă pentru desulfurare. O asemenea substituire poate fi reprezentată printr-o ecuație chimică de forma :

$$2\,(3CaO.5SiO_2) + 3MnO = 3MnO.10SiO_2 + 6CaO \qquad (6)$$

Această concluzie este absolut analoagă cu cea formulată cu ocazia studiului capacității de absorbție pentru sulf a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—FeO, astfel încît nu mai reprezintă nicidecum o surpriză. Dacă interpretarea empirică de altădată, a practicii metalurgice, este tocmai inversă — adică dacă s-a admis în trecut că „manganul" este dislocat de către

calce, din „combinațiile" lui cu silicea — aceasta arată că s-a făcut o confuzie de pe urma faptului că oxidul de mangan din zguri este relativ ușor de redus, în furnalul înalt, astfel încît silicea, rămasă disponibilă, trebuie să se asocieze cu calcea.

Amintim, cu această ocazie, faptul că opinia degajată din practică corespunde totuși realității atunci cînd este vorba, nu de calce, ci de magnezie, al cărei rol a fost totdeauna considerat ca fiind identic cu al calcei,

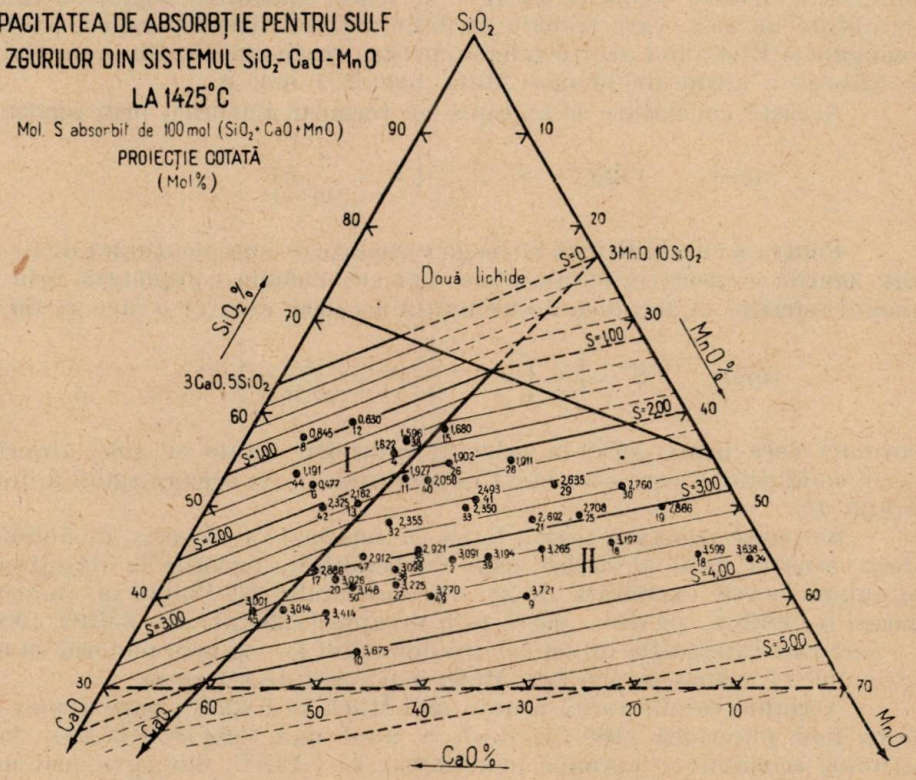


Fig. 1

dar care se comportă totuși invers decît aceasta, deoarece ionul Mg^{2+} este cu mult mai mic — și mai activ — decît ionul Ca^{2+}, ca de altfel și decît ionii Fe^{2+} și Mn^{2+}. Într-adevăr, din acest punct de vedere, situația este următoarea :

Cationul	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}
Raza ionică (Å)	0,65	0,75	0,80	0,94

ceea ce arată în același timp și faptul, subliniat în lucrările anterioare, că forțele de legătură, care asigură stabilitatea grupărilor diferiților cationi cu anionul SiO_4^{4-}, sînt de natură electrostatică.

6. Prezentarea și discutarea rezultatelor pentru domeniul II. Cele arătate deja, cu privire la domeniul I al diagramei SiO_2—CaO—FeO (Fig.1), conduc la concluzia că toate zgurile, ale căror puncte figurative se proiectează, pe baza prismei de referință, în domeniul II, își au toată silicea saturată printr-o parte din oxidul manganos, pe cînd o altă parte a acestuia — și, o dată cu el, toată calcea — rămîn disponibile pentru desulfurare. Prin urmare, dacă din totalitatea sulfului — determinat prin analiza chimică a fiecărei zguri în parte — se scade cantitatea legată cu calcea, se obține un rest, care trebuie atribuit acțiunii desulfurante a oxidului manganos. Efectuînd aceste calcule, pentru toate zgurile din domeniul II, se găsește o medie de 14 moli MnO, pentru 1 mol S.

Această constatare se exprimă, în termeni algebrici, prin relația

$$(\text{mol}) \qquad 1425^\circ\text{C} \quad S_n = \frac{1}{14}\left(n - \frac{3}{10}s\right). \tag{7}$$

Pentru a cuprinde însă întreaga cantitate de sulf, conținută de fiecare din zgurile respective, expresia de mai sus trebuie completată prin termenul referitor la acțiunea desulfurantă a calcei, ceea ce o face să devină

$$(\text{mol}) \qquad S = \left[\frac{1}{14}\left(n - \frac{3}{10}s\right) + \frac{1}{17.26}c\right], \tag{7'}$$

formulă care poate servi la calculul cantității totale de sulf, absorbite — în condițiile în care s-au făcut experiențele — de oricare zgură a domeniului II.

Se poate constata foarte lesne că relația (7') nu este, în definitiv, decît ecuația unui al doilea plan de echilibru, privitor la desulfurare, și anume la cea exercitată de zgurile domeniului II. Planul în chestiune poate fi definit, pe de o parte prin dreapta $17{,}26CaO.S—3MnO.10SiO_2$ — care este intersecția lui cu cel din domeniul I — și prin punctul cu cota $S = 100/14$, situat pe muchea MnO, a prismei de referință.

Acțiunea desulfurantă a unui mol MnO, la 1 425°C, pare așadar a fi ceva mai puternică (100/14) decît a unui mol CaO (100/17,26). Acest avantaj economic — aproape neînsemnat la 1 425°C, dar ceva mai mare la temperaturi mai înalte — este totuși mai mult decît anulat de necesitatea de a angaja toată silicea unei zguri în formarea de entități $3MnO.10SiO_2$, ceea ce este absolut prohibitiv, chiar și în cazul unor zguri foarte magneziene, a căror folosire prezintă totuși serioase dezavantaje din punct de vedere tehnic.

Subliniem, cu această ocazie, faptul că cifra privitoare la acțiunea desulfurantă proprie a oxidului manganos nu este absolut precisă, întrucît ea rezultă din coroborarea unor date, referitoare la o serie de zguri, în care o parte din mangan — mică, dar nu neglijabilă — pare a se fi găsit într-o stare superioară de oxidare.

7. Erori și abateri. Rezultatele obținute prin recalcularea cantităților de sulf (moli), cu ajutorul formulelor (5) și (7'), pentru toate zgurile

studiate, sînt înscrise în penultima coloană a tabloului nr. 2, ultima indicînd diferențele dintre aceste cifre și cele care reprezintă datele de analiză. Examinînd aceste cifre, se constată că diferența medie între valorile calculate și rezultatele analizelor este de 0,100%, pentru diferențele pozitive, și de 0,091% pentru cele negative. Media generală a tuturor diferențelor este de 0,100%, în valoare absolută, ceea ce reprezintă o aproximație mulțumitoare, dacă se ține seama de multiplicitatea cauzelor de erori, pe care le comportă studiul oricărei probleme din domeniul silicaților.

În legătură cu aceasta, este de observat că un conținut de 2% S în moli corespunde, în cazul zgurilor studiate, la circa 1% S în greutate, și prin urmare că abaterile medii ar fi fost reduse în aceeași măsură, dacă s-ar fi exprimat toate analizele în procente ponderale, în locul celor moleculare.

CONCLUZII GENERALE

Capacitatea de absorbție pentru sulf a zgurilor de furnal înalt

8. Formula generală a desulfurării. Examinînd relația cantitativă (7), privitoare la capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-FeO$, și ținînd seama de legea de variație (3) a coeficientului k_T, în funcție de temperatură, se constată că relația (7) este de același tip cu relația (2), care se referă la un fenomen identic, însă pentru zgurile sistemului complex $SiO_2-CaO-MgO-FeO-Al_2O_3$.

Cele două relații în chestiune pot fi, prin urmare, reunite într-una singură

$$(\text{mol}) \quad S = k_T \left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right], \tag{8}$$

în care diferitele simboluri au semnificațiile arătate la locurile cuvenite și în care coeficientul k_T reprezintă de fapt *capacitatea unitară* de absorbție pentru sulf a calcei, iar suma dintre parantezele drepte *concentrația termodinamică a calcei* în zgurile complexe ale furnalelor înalte din practică. Această concentrație reprezintă de fapt însăși *reactivitatea termodinamică a calcei*, în aceleași zguri, raportată la o anumită activitate unitară, care este aceea a *calcei pure*, considerată în stare *lichidă* (suprafuziune) la diferitele temperaturi vizate, stare în care această calce se găsește — ca legături, și ca configurație — în toate domeniile de tip 1, ale diferitelor diagrame ternare parțiale, studiate în cursul întregii serii de lucrări, din care face parte nota de față.

Această limitare, numai la zguri din domeniile de tip 1, echivalează cu a spune că valabilitatea formulei (8) se mărginește la cazul zgurilor care nu cuprind, în stare neasociată cu anionii SiO_4^{4-}, decît cationi Ca^{2+}, cu excluderea tuturor celorlați ioni $-Mg^{2+}$, Fe^{2+}, Mn^{2+} — de diametre mai mici, care trebuie deci să se găsească, în totalitatea lor, asociați cu „silicea".

Această condiție — care nu se referă însă și la ionii Al^{3+}, dovediți a fi lipsiți de orice acțiune desulfurantă proprie — este de altfel întotdeauna satisfăcută de compoziția zgurilor din creuzetele furnalelor înalte, în regim de funcționare normal, adică în orice mers altul decît unul prea rece, care ar da zguri *negre*, cu oxizi metalici neredușI, ceea ce — evident — nu constituie o bună funcționare a furnalului.

Pentru o mai lesnicioasă aplicare practică — atît în cazul zgurilor furnalelor înalte industriale, cît și la calculul numeric al paturilor de fuziune — relația cantitativă (8) se poate scrie sub forma

$$\text{(greutăți)} \quad 100\ S = k_c[c - 0{,}560\ (s - 1{,}863\ m - 2{,}230\ f - 2{,}824\ n)] \quad (9)$$

în care simbolurile literale se referă, de data aceasta, la proporțiile *ponderale*, ale diferitelor substanțe constitutive, și în care k_c reprezintă — ca și în ecuația (1) — capacitatea unitară de absorbție pentru sulf, raportată și ea la proporțiile ponderale de calce desulfurantă.

Valorile numerice ale acestui coeficient, la diferite temperaturi, se pot deduce, cu ajutorul relației numerice

$$k_c = 0{,}571.86\ k_T$$

din valorile pe care le are coeficientul k_T la temperaturile respective, acestea din urmă putîndu-se calcula cu ajutorul relației logaritmice (3).

În ceea ce privește condiția de aplicabilitate, despre care a fost vorba mai sus, ea se scrie, în cazul analizelor exprimate în proporții ponderale, prin relația

$$s \geqslant 1{,}863\ m + 2{,}230\ f + 2{,}824\ n. \quad (10)$$

După cum s-a văzut în cele de mai sus, din punct de vedere fizico-chimic, această relație nu reprezintă altceva decît necesitatea ca zgura să cuprindă un exces de silice, față de cantitățile consumate de angajarea

Tabloul nr. 3

Zgurile unor fonte elaborate cu cărbuni de lemn. Temperatură de descărcare 1 425°C — 1 450°C

Descărcarea nr.	Compoziții (g %)							S pentru 1 450°C	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$	$\frac{(S)}{[S]}$	$\frac{100\ S}{k_c}$	k_c
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S					
85	53,46	14,00	12,75	12,94	0,96	5,10	0,20	0,206	0,481	1,290	5,566	3,521
144	53,82	11,40	23,75	4,29	0,88	5,56	0,26	0,293	0,653	1,300	7,925	3,262
124	53,70	9,50	17,12	8,32	1,28	9,28	0,44	0,443	0,496	7,333	11,985	3,671
111	55,11	10,40	12,50	11,85	1,31	11,08	0,50	0,486	0,442	5,555	13,134	3,777
104	52,90	12,74	14,65	9,54	1,81	10,18	0,47	0,494	0,646	3,760	13,359	3,518
114	55,11	10,80	15,87	6,15	1,89	12,57	0,42	0,505	0,400	4,200	13,655	3,051
65	47,30	14,00	16,25	15,39	0,90	5,01	0,52	0,549	0,640	4,952	14,838	3,526
54	46,45	15,15	15,62	15,66	1,16	5,09	0,58	0,571	0,673	6,444	15,422	3,761
74	48,05	12,98	14,12	18,10	1,03	5,20	0,48	0,576	0,671	3,692	15,574	3,067
102	50,05	13,40	15,00	12,94	1,74	8,38	0,57	0,587	0,558	4,957	15,863	3,570
56	44,25	8,50	22,50	16,70	0,90	5,57	0,98	0,926	0,886	7,259	25,040	3,914
43	38,20	4,93	22,62	21,45	1,28	5,15	1,26	1,232	1,154	7,324	33,306	3,792
										pentru	1450°	3,700

tuturor „oxizilor bazici" prezenți, în formarea de entități inactive $4MgO.5SiO_2$, $3MnO.10SiO_2$ și $3FeO.8SiO_2$.

9. Aplicarea practică a formulei generale a desulfurării. Aplicabilitatea practică a relațiilor (8) și (9) n-a putut fi verificată decît în cîteva cazuri izolate, din cauză că literatura tehnică de specialitate nu arată aproape mai niciodată temperaturile la care au fost descărcate, din furnalul înalt, diferitele zguri, ale căror compoziții sînt date, sub forma de tablouri, într-o lucrare sau într-alta.

Din această cauză, autorul a fost nevoit să facă apel la rezultatele unor experiențe proprii, făcute — într-un scop cu totul diferit — asupra unor regimuri într-adins anormale ale unuia dintre furnalele înalte ale Uzinelor Hunedoara, la o epocă în care furnalul în chestiune lucra, nu cu cocs, ci cu cărbuni de lemn.

Tabloul nr. 4

Zgurile fontelor de convertisor elaborate în trei furnale înalte ale Uzinelor „Dzerjinski" (U.R.S.S Meridională) între 1949 și 1954. — I.G. Polovcenko [6]

Zgura nr..	Compoziții (g %)							$\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$	$\frac{(S)}{[S]}$	$\frac{100\ S}{k_c}$	k_c	Temperatura corespunzătoare
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	MnO	S					
C 10	39,07	49,25	2,78	5,85	0,50	0,75	2,03	1,33	5,075	32,07	6,323	1579
C 9	37,88	48,23	4,44	6,25	0,51	0,65	2,21	1,39	6,500	33,30	6,637	1591
C 5	37,20	51,11	1,86	6,16	0,58	0,77	2,33	1,42	8,630	34,15	6,823	1598
C 7	37,00	47,75	5,40	6,19	0,46	0,61	2,22	1,44	6,727	34,18	6,495	1585
B 6	37,31	47,99	5,24	5,40	0,48	0,75	2,23	1,43	6,027	34,33	6,496	1585
B 4	36,69	51,28	1,87	5,87	0,50	0,78	2,27	1,45	7,828	34,54	6,572	1588
A 3	36,72	51,90	0,94	5,85	0,49	0,80	2,50	1,44	7,353	34,79	7,187	1611
A 2	35,80	51,01	2,89	6,54	0,49	0,66	2,58	1,50	9,214	35,12	7,346	1617
B 11	39,12	49,19	3,20	5,45	0,57	0,76	1,93	0,34	5,848	32,56	5,928	1534
C 12	38,51	48,10	4,90	5,62	0,50	0,68	1,89	1,34	5,250	33,33	5,570	1547
B 18	37,06	48,93	4,84	6,05	0,57	0,61	2,07	1,45	6,469	34,89	5,933	1550
B 17	36,56	48,83	4,87	6,41	0,50	0,57	2,17	1,47	7,750	34,95	6,209	1561
C 19	36,43	49,08	4,54	6,74	0,54	0,61	2,23	1,47	8,577	35,04	6,364	1567

Cifrele înscrise în tabloul nr. 3 sînt extrase din tabloul descărcărilor, făcute în cursul experiențelor menționate, alegerea lor fiind limitată la cazurile în care temperaturile zgurilor — măsurate cu ajutorul unui pirometru optic — în momentul ieșirii lor din furnal, aveau valori cuprinse între 1 425 și 1 450°C.

Examinînd tabloul, se poate constata că conținuturile în sulf, — calculate cu ajutorul relației (9), în ipoteza unei temperaturi medii uniforme de 1 450°C — corespund destul de mulțumitor cu rezultatele analizelor practice.

Aceleași cifre arată că proporțiile sulfului, absorbit de zgurile de diferite compoziții, nu pot fi puse în legătură cu valorile „indicelui de bazicitate". Este de observat, de altfel, că indicele în chestiune nu prezintă decît variații foarte mici chiar pentru variații mari ale proporțiilor sul-

fului absorbit, ceea ce face ca el să nu prezinte sensibilitatea necesară unui calcul mulțumitor al acestora.

Ceva mai mult, după cum se poate foarte ușor constata, valorile „coeficientului de repartiția (S)/[S]" sulfului între zgură și baia metalică, nu pot fi puse în legătură nici cu ale „indicelui de bazicitate" și nici cu ale capacității de absorbție pentru sulf, ceea ce arată independența acestei capacități față de conținutul în sulf rezidual al băilor de fontă topită.

Pe de altă parte, pentru a-și da seama de aplicabilitatea relației (9) în cazul funcționării normale a furnalelor înalte cu cocs, autorul a reunit, în tabloul nr. 4, datele practice, publicate de I. G. Polovcenko [6], cu privire la funcționarea, pe fontă de convertisor, a trei furnale înalte din Sudul Uniunii Sovietice, în cursul anilor 1949—1954. Cum temperaturile de descărcare nu sînt indicate în lucrarea originală, s-a făcut o verificare indirectă a formulelor (9) și (3), și anume s-au folosit datele practice pentru o postcalculare a acelor temperaturi.

Cifrele astfel obținute — acceptabile, în cazul special al fontelor considerate — arată că s-au folosit două regimuri medii de funcționare, dintre care cel care a dat rezultate mai bune corespundea unor temperaturi cuprinse între 1 576 și 1 620°C, celalt regim fiind întru cîtva mai rece.

Concluziile ce se pot trage din examinarea tabloului nr. 4 sînt aceleași ca și în cazul tabloului nr. 3. Este de menționat, în plus, influența favorabilă a magneziei, în paturile de fuziune, folosite în regimurile foarte calde. Merită, de asemenea, să fie subliniată, lipsa oricărei acțiuni directe a aluminei, în procesul de desulfurare. După cum se vede, lunga serie de experiențe directe, făcute timp de cinci ani, în cazul furnalelor înalte considerate, ar fi fost evitată, în mare măsură, dacă s-ar fi cunoscut, la timp putința de a stăpîni fenomenele, pe care o pune la îndemîna inginerului din uzină posibilitatea de a calcula capacitățile de absorbție, pentru sulf, ale zgurilor de diferite compoziții.

Autorul ar fi dorit, în sfîrșit, să verifice valabilitatea relațiilor stabilite în cursul prezentei serii de lucrări și în cazul zgurilor care ar conține proporții mari de oxizi, alții decît calcea. În toată literatura pe care a avut-o la îndemînă, el n-a putut însă găsi date oarecum complete decît în lucrarea autorilor germani Paul Ischebeck și Jacob Willelms [7] asupra tratării, în furnalul înalt, a minereurilor romînești de la Iacobeni. Autorii citați au studiat elaborarea, în furnalul înalt, a unor zguri foarte bogate în mangan, destinate să fie utilizate — drept minereuri sintetice — în fabricarea feromanganurilor de calitate.

Cîteva comparări de cifre, care s-au putut face, par să arate că acțiunea desulfurantă a oxidului manganos ar fi ceva mai mare decît rezultă din experiențele autorului, lucru menționat de altfel la locul cuvenit (§ 6). Această concluzie nu este totuși absolut sigură, dat fiind că, în comparările făcute, nu s-a putut ține seama de temperaturi, pe care lucrarea citată nu le indică îndeajuns de precis.

10. Abacă pentru calculul capacității de absorbție pentru sulf a zgurilor din practica metalurgică. Relația (9) se pretează la un calcul

grafic parțial, în sensul că ea permite determinarea, cu ajutorul unei abace, a valorilor numerice ale reactivității calcei — sau, ceea ce este echivalent, a proporțiilor de calce, disponibilă pentru desulfurare — în orice zgură, de compoziție cunoscută.

O abacă de acest fel, — construită de ing. Margareta Grecianu, asistentă a autorului — este reprezentată în figura 2, care arată în același

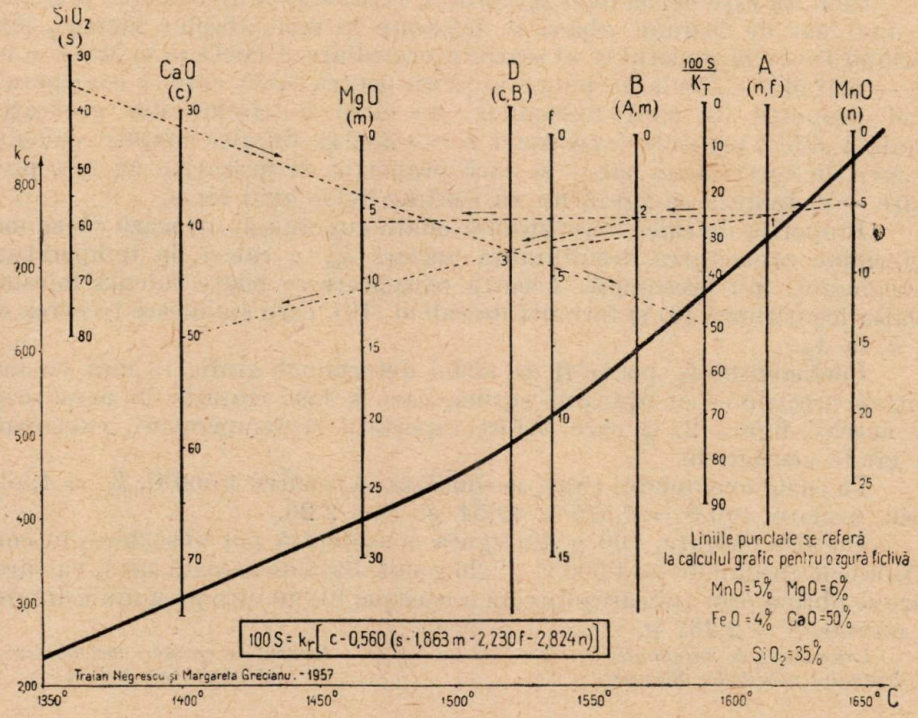


Fig. 2

timp și un exemplu de modul în care ea poate fi întrebuințată. Exemplul ales se referă la cazul unei zguri fictive, a cărei compoziție ar fi

$$SiO_2 = 35\%,\ CaO = 50\%,\ MgO = 6\%,\ FeO = 4\%,\ MnO = 5\%$$

Se unesc printr-o dreaptă punctele corespunzătoare conținuturilor efective de MnO și de FeO, pe scările respective. Intersecția (1) a dreptei astfel obținute, cu scara intermediară *A*, se unește la rîndul ei cu punctul care marchează conținutul în magnezie, pe scara specială pentru această substanță. Se obține astfel, pe scara intermediară *B*, un punct (2). Dreapta care unește acest punct cu cel care marchează conținutul în calce, pe scara respectivă, intersectează scara intermediară *D* într-un punct (3).

Acesta (3) se unește, în sfîrșit cu punctul care marchează conținutul în silice, pe scara acestei substanțe. Dreapta astfel obținută arată, pe scara finală, punctul căutat. Acest punct reprezintă valoarea raportului $\frac{100\,S}{k_0}$ pentru zgura considerată, raportul în chestiune nefiind de altfel altceva decît conținutul în calce desulfurantă al zgurii vizate (în exemplul citat, $x = 49{,}50\,\%$).

Cînd nu este vorba de o zgură deja existentă, ci de calculul prealabil al unui pat de fuziune, abaca se folosește în mod absolut identic, însă pornind fie de la punctul 0 al scării intermediare A (FeO = 0, MnO = 0), fie — mai bine — de la un punct al scării pentru MnO, care să corespundă unei proporții de oxid manganos de circa o treime din greutatea totală a silicei prezente (mai exact $n = s/2{,}824$). Cu alte cuvinte, calculul se face, în acest ultim caz — și dacă proporția de magnezie nu este prea mare — în ipoteza că zgura nu va conține deloc oxid feros.

Proporția de calce desulfurantă odată cunoscută, urmează să se mai determine capacitatea desulfurantă unitară k_c, a calcei, la temperatura considerată, sau presupusă. Această capacitate se poate calcula folosind relația logaritmică (3) și formula de calcul (10), care stabilește trecerea de la k_c la k_T.

Coeficientul k_c poate fi de altfel determinat grafic — însă cu mai puțină precizie — cu ajutorul curbei, care a fost trasată, în acest scop, pe aceeași figură 2, și care a fost raportată la temperaturi, exprimate în grade centigrade.

În cazul exemplului citat, se constată că, pentru 1 500°C, $k_c = 4{,}575$. Prin urmare $100\ S = 4{,}575 \times 49{,}54$ și $S = 2{,}26$.

Cu alte cuvinte, 100 g din zgura considerată pot absorbi — în condițiile echilibrului de la 1 500°C — 2,26 g sulf. Față de această cifră, valoarea care se obține prin aplicarea directă a ecuației (9) nu este prea mult diferită și anume S = 2,267 g.

Laboratorul de metalurgie
Institutul politehnic, București

Centrul de cercetări metalurgice
al Academiei R.P.R.

ОБЕССЕРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

VI. АБСОРБЦИОНОАЯ СПОСОБНОСТЬ СЕРЫ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ SiO_2—CaO—MnO. В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 1 425° С

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Произведенные до сих пор автором исследования обессеривающей способности доменных шлаков [1] позволили ему установить общее количественное соотношение:

$$(\text{в молях})\ S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f\right)\right] \qquad (2)$$

позволяющее вычислить максимальное количество (в молях) серы (S) могущее быть поглощено в соприкосновении с чугуном, содержащим довольно много серы в условиях равновесия, при данной температуре T°K жидким шлаком, содержащим:

c молей $CaO\%$, s молей $SiO_2\%$, m молей $MgO\%$ и f молей $FeO\%$.

Значение поглощающей способности в единицах K_T извести в отношении серы при той же температуре T°K может быть вычислено при помощи логарифмического уравнения:

$$(\text{в молях})\ \log_e\left(1+\frac{1}{K_T}\right)=\lg_e\left(1+\frac{c}{S}\right)=4{,}30\,\frac{2843-T_i}{T_i} \qquad (3)$$

которое дает для коэффициента Кт довольно удовлетворительные числовые значения при температурах от 1 500 до 1 650°.

Для обобщения уравнения (2), делающего его действительно применимым к шлакам промышленных доменных печей, было необходимо добавить дополнительный член, имея в виду действие окиси марганца, содержащейся во всех доменных шлаках.

С другой стороны представлялось интересным проверить правильность логарифмического уравнения (3) при температурах ниже 1 500°, представляющей нижний предел исследованной до сих пор области.

Чтобы найти общее решение этих двух задач, автор задался целью определить поглощающие способности, в отношении серы, шлаков системы, в условиях равновесия при 1 425°. Техника опытов, подтверждение результатов анализов и вывод заключений были такими же, как и во всех предыдущих исследованиях той же серии (см. более подробно в сообщении I).

Полученные таким образом результаты позволили дополнить формулу (1), введением члена (n), относящегося к окиси марганца, после чего она принимает следующую форму:

$$(\text{в молях})\quad S=k_T\left[c-\frac{3}{5}\left(s-\frac{5}{4}m-\frac{8}{3}f-\frac{10}{3}n\right)\right] \qquad (8)$$

Те же самые результаты показали также, что значение Кт=1/17, 26, получающееся при применении логарифмического уравнения (3), при температуре 1 425°, соответствует в достаточной степени экспериментальным данным. Этот факт приводит к заключению, что логарифмическое уравнение (3) остается в силе по меньшей мере при температурах от 1 425° до 1 650°.

Автор дает физико-химическим явлениям, лежащим в основе отношения (8), объяснение, аналогичное объяснению, данному изученным случаям, что в жидких шлаках содержатся соответственные ионные группы с тремя катионами M^{2+} на 10 анионов O_4^{4-}.

Кроме того, он находит, что окись марганца способна сама оказывать обессеривающее действие в условиях, указанных в тексте, причем образования при температуре 1 425° групп материальных частиц, заключающих 14 ионов M^{2+} на каждый ион $^{-2}$. Этот последний результат подтверждается почти в полной мере, практикой немецких

доменных печей 7, производящих шлаки с большим содержанием марганца, предназначенные служить искусственной марганцевой рудой.

Общие выводы. Наряду с логарифмическим уравнением (3), количественное отношение (8) выражает, однозначным образом, заключения практического порядка, выведенные из всех произведенных до сих пор автором исследований поглощающей способности доменных шлаков в отношении серы.

Как это было подчеркнуто в ранее опубликованных сообщениях, это соотношение приложимо лишь к шлакам, обессеривающее действие которых сводится, собственно говоря, лишь к действию извести, т. е. к избытку катионов Ca^{2+}, не связанных с кремнеземом и, следовательно, способных захватить ионы, происшедшие из чугуна, находящегося в соприкосновении со шлаками.

Другими словами результаты вычислений, сделанных при помощи формулы (8), соответствуют действительности лишь при условии, чтобы все катионы более сильные чем Ca^{2+} были вовлечены частью или всем количеством наличного кремнезема в образование неактивных групп, какими являются группы 4 $M_2O.5Si\,O_2$, 3 $Fe_2O_3.8\,O_2$ и 3MnO.10 $Si\,O_2$.

Совершенно очевидно, что это условие осуществляется в огромном большинстве режимов работы доменных печей. Кроме того, в исключительных случаях, когда это и не имело бы места, пользование этой формулой все же имеет то преимущество, что ее применение может дать для поглощающей способности в отношении серы значения пониженные, а не повышенные, по сравнению с действительными значениями. Это следует из того факта, что в шлаках этого рода обессеривающее действие производится не только катионами Ca^{2+}, но также и избытком катионов M^{2+}, а может быть также и $^{2+}$ и даже M^{2+}.

Для более удобного практического применения, отношение (8) может быть выражено в следующей форме:

$$\text{(по весу)}\quad 100=k_c\,[c-0{,}560\,(s-1{,}863\,m-2{,}230\,f-2{,}824\,n)], \qquad (9)$$

где, в этом случае, различные буквенные обозначения выражают весовое содержание в %.

В этом последнем выражении коэффициент k_c выражает число граммов серы, могущее быть захвачено 100 г шлака. Значения этого коэффициента могут быть вычислены при помощи следующего стехиометрического отношения

$$k_c = 0{,}571.86\,k_T \qquad (10)$$

исходя из значений молярной емкости в единицах k_T, полученных путем применения логарифмического уравнения (3).

Абак на рис. 2, построенный по указаниям автора его ассистенткой Маргаритой Гречано, предназначен для облегчения применения уравнений (2), (3) и (10) при расчете шихты для доменных печей, а также поглощающей способности по отношению к сере шлаков, состав которых известен.

Сообщение содержит наконец изложение результатов, полученных при применении формул обессеривания к некоторым, отличающимся друг от друга случаям в практике работы промышленных доменных печей. Эти результаты показывают применимость предложенных формул и преимущества их употребления по сравнению с эмпирической оценкой, основанной либо на «коэффициенте разделения», либо на «показателе основности».

POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU

VI. CAPACITÉ D'ABSORPTION, POUR LE SOUFRE, DES LAITIERS DU SYSTÈME SiO_2–CaO–MnO, À L'ÉTAT LIQUIDE, À 1 425°C

(RÉSUMÉ)

L'ensemble des recherches, poursuivies jusqu'à présent par l'auteur, sur le pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau [1], lui a permis d'établir une relation quantitative générale :

$$(\text{moles}) \quad S = k_T \left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f \right) \right] \tag{2}$$

qui permet de calculer la quantité (moles) maximum du soufre (S), qui peut être absorbé — en conditions d'équilibre, à une température T°K donnée et en contact avec une fonte assez sulfureuse — par un laitier liquide, tenant :

c moles de CaO % s moles de SiO_2 % m moles de MgO %
et f moles de FeO %.

La valeur de la *capacité unitaire* k_T d'absorption, pour le soufre, de la chaux, à la même température T°K, peut être calculée, à l'aide de la relation logarithmique :

$$(\text{moles}) \quad \log_e \left(1 + \frac{1}{k_T} \right) = \log_e \left(1 + \frac{c}{S} \right) = 4{,}30 \frac{2843 - T_i}{T_i} \tag{3}$$

qui donne, pour le coefficient k_T, des valeurs numériques assez satisfaisantes entre 1 500°C et 1 650°C.

Afin d'arriver à une généralisation de la relation (2), qui la rendrait effectivement applicable aux laitiers des hauts fourneaux industriels, il était nécessaire qu'elle soit complétée par un terme supplémentaire, tenant compte de l'effet de l'oxyde manganeux, présent dans tous les laitiers de haut fourneau.

D'autre part, il semblait intéressant de vérifier la validité de la relation logarithmique (3) pour les températures d'au-dessous de 1 500°C, qui représente la limite inférieure du domaine exploré jusqu'ici.

Pour trouver la solution de l'ensemble de ces deux problèmes, l'auteur a entrepris de déterminer la capacité d'absorption, pour le soufre, des laitiers du système SiO_2—CaO—MnO, en conditions d'équilibre, à 1 425°C. La technique expérimentale, la corroboration des résultats d'analyse et la présentation des conclusions ont été les mêmes que lors de toute les recherches antérieures de la même série. (Voir à ce sujet plus particulièrement le mémoire 1.*d*).

Les résultats ainsi obtenus ont permis de compléter la formule (1), par l'introduction d'un terme (n) relatif à l'oxyde manganeux, ce qui lui a fait prendre la forme :

$$(\text{Moles}) \qquad S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right]. \qquad (8)$$

Les mêmes résultats ont montré que la valeur $k_T = 1/17{,}26$, que donne l'application de la relation logarithmique (3) pour la température de 1 425°C, correspond d'une manière satisfaisante aux données d'expérience. Ce fait conduit à la conclusion que la relation logarithmique (3) garde sa validité au moins entre 1 425°C et 1 650°C.

L'auteur donne au physico-chimisme des phénomènes, qui sont à la base des relations (8), une interprétation analogue à celle des cas déjà étudiés et conclut à la présence — dans les laitiers liquides, de compositions appropriées — de groupements ioniques qui renferment trois cations Mn^{2+} pour dix anions SiO_4^{4-}.

De plus, il trouve que l'oxyde manganeux est capable — dans les conditions spécifiées dans le texte — d'exercer lui-même une action désulfurante, par la formation de groupements de particules matérielles qui, à la température 1 425°C, renferment 14 ions Mn^{2+} pour chaque ion S^{2-}. Ce dernier résultat est corroboré, dans une mesure à peu près satisfaisante, par la pratique des hauts fourneaux allemands [7], qui produisent des laitiers très manganeux, destinés à servir comme minerais de manganèse artificiels.

Conclusions générales. — A côté de l'équation logarithmique (3), la relation quantitative (8) exprime, d'une façon unitaire, les conclusions d'ordre pratique de l'ensemble des recherches poursuivies par l'auteur, jusqu'à ce jour, au sujet de la capacité d'absorption, pour le soufre, des laitiers de haut fourneau.

Ainsi qu'il a été souligné, au cours des mémoires publiés jusqu'ici, cette relation n'est applicable qu'aux laitiers dont l'action désulfurante proprement dite n'est due qu'exclusivement à la chaux, c'est-à-dire à un excès de cations Ca^{2+}, non associés à la silice et par conséquent disponibles pour engager les ions S^{2-}, provenant de la fonte en contact.

En d'autres termes, les résultats des calculs faits à l'aide de la formule (8) ne correspondent à la réalité qu'à la condition que tous les cations plus forts que Ca^{2+} soient engagés, avec une partie de la silice présente — ou avec sa totalité — dans la formation de groupements inactifs, tels que $4MgO.5SiO_2$, $3FeO.8SiO_2$ et $3MnO.10SiO_2$.

Il est de toute évidence que cette condition est satisfaite dans l'immense majorité des cas des régimes de fonctionnement des hauts fourneaux. D'ailleurs, dans le cas exceptionnel, où elle ne l'était pas, on a avantage à se servir de la même formule, vu que son application serait alors susceptible d'indiquer — pour les capacités d'absorbtion pour le soufre — des valeurs numériques inférieures — et non pas supérieures — aux capacités réelles. Ceci résulte du fait que dans les laitiers de ce genre, l'action désulfurante est exercée non seulement par les cations Ca^{2+}, mais aussi par un excédent de cations Mn^{2+} et éventuellement Fe^{2+} et même Mg^{2+}.

Pour une application pratique plus commode, la relation (8) peut-être écrite sous la forme :

$$(\text{Poids})\ 100\ S = k_c[c - 0{,}560\ (s - 1{,}863\ m - 2{,}230 f - 2{,}824 n)] \quad (9)$$

où les différents symboles littéraux expriment, cette fois, les teneurs en poids %.

Dans cette dernière expression, le coefficient k_c exprime le nombre de grammes de soufre que peuvent s'approprier 100 grammes de laitier. Les valeurs de ce coefficient peuvent être calculées à l'aide de la relation stoïchiométrique :

$$k_c = 0{,}571.86\ k_T \quad (10)$$

à partir des valeurs de la capacité molaire unitaire k_T, résultées de l'application de l'équation logarithmique (3).

L'abaque de la figure 2 — construite, sur les indications de l'auteur, par son assistante, Marguerite Greciano — est destinée à faciliter l'application des relations (2), (3) et (10) au calcul des lits de fusion des hauts fourneaux, ainsi qu'à celui des capacités d'absorption, pour le soufre, des laitiers dont on connaît les compositions.

Le mémoire comprend, enfin, l'exposé des résultats obtenus par l'application des formules de la désulfuration dans quelques cas — assez dissemblables — tirés de la pratique des hauts fourneaux industriels. Ces résultats montrent la validité des formules proposées et les avantages de leur emploi, par rapport aux évaluations empiriques, basées soit sur le „coefficient de partage", soit sur „l'indice de basicité".

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

[1] Traian Tr. Negrescu, *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt.*

[1 a] I. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-aluminoase, la* 1500°C. Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, t. III. nr. 2—4. 1951, p. 385—401.

[1 b] II. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-magneziene, la* 1500°C. Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, t. IV. nr. 3—4. 1952, p. 271—282.

[1 c] III. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* SiO_2—Al_2O_3—CaO, *în stare lichidă, la* 1460°C *și* 1550°C. Studii *și* cercetări de metalurgie. Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., t. I, 1956, (1), p. 49—64.

[1 d] IV. *Influența adaoselor de* MgO *asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului* SiO_2—CaO—Al_2O_3, *în stare lichidă, la* 1525°C *și* 1575°C. Studii și cercetări de metalurgie, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., t. I. 1956, (2), p. 283—296.

[1 e] V. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* SiO_2—CaO—FeO, *în stare lichidă, la* 1500°. Studii și cercetări de metalurgie, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. t. II.1957, (1), p. 5—37.

[1 f] *Capacité d'absorption pour le soufre et constitution, à l'état liquide, des laitiers de haut-fourneau.* Rev. (Roum), de métallurgie, 1957, nr. 2, p. 1—57.

[2]. H. Schenk, *Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse.* Springer, Berlin, 1932, t. I; 1934, t. II.

[3]. F. D. Richardson a. C. J. B. Fincham, *Sulphur in Silicate and Aluminate Slags.* Proc. Royal Society, 1954, Ser. A. t. 223, p. 40—62; Jr. Iron and Steel Inst., 1954, t. 178, (I), p. 4—19.

[4]. Welton J. Crook, *The Series Iron Oxides-Lime.* J. Am. Ceramic Soc., 1939 (10). t. 22, p. 313—322. *The Series Iron Oxides-Silica.* Ibidem, 1939, (10), t. 22, p. 322—334.

[5]. E. Fischer u. S. Wolff, *Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle.* Stuttgart, (1), 51. p. 1—2.

[6]. I. G. Polovcenko, *Perfecționarea tehnologiei de producție a fontei pentru convertisorul Bessemer.* Stali, 1956, (1).

[7]. Paul Ischebeck u. Jacob Willelms, *Die Saure Schmelzen von Manganhaltigen Eisenerzen zur Gewinnung Künstlicher Manganerze und ihre Verhüttung auf Ferromangan.* A. f. d. Eisenhüttenwesen, 1952, (1), t. 25, p. 1—16.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL EXPERIMENTAL AL VISCOZITĂȚII ZGURILOR MARTIN BAZICE

I. STUDIUL VISCOZITĂȚII ȘI CONDUCTIVITĂȚII ZGURILOR BAZICE ÎN LABORATOR

DE

I. TRIPȘA

SCOPUL PREZENTEI LUCRĂRI

Procesul de elaborare a oțelului este influențat în mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale zgurii și mai ales de puterea oxidantă și de viscozitatea ei. Puterea oxidantă a zgurilor elaborării oțelului a constituit obiectul studiilor amănunțite ale tov. academician prof. Tr. Negrescu [1].

Din mulțimea lucrărilor publicate cu privire la viscozitatea zgurilor, marea majoritate au avut ca obiect zgurile de furnal și doar puține lucrări au fost efectuate pe zgurile de oțelărie. Pentru prima dată viscozitatea zgurilor Martin a fost măsurată de T. Matsukawa [2], care a lucrat ca și F. Hartmann [3], [4] după metoda lui Margules cu ajutorul a doi cilindri în rotație. Metoda, ingenioasă pentru vremea în care a apărut, nu dă însă rezultate suficient de exacte din cauza forțelor mari de frecare din închizătorul cu nisip al cuptorului.

K. Endell și colaboratorii săi [5] au topit zgurile Martin pentru determinarea viscozității în atmosfera oxidantă, ceea ce a dus la oxidarea puternică a zgurilor, așa cum rezultă din următoarele date publicate în lucrarea citată :

Tabloul nr. 1

Conținutul (%) oxizilor de fier în zgurile studiate [5]

Nr zgurii	1		2		3		4	
Conținutul în	FeO	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	FeO	Ee_2O_3
Înainte de topire	9,8	6,8	5,7	3,1	6,1	3,1	12,7	4,1
După topire	0	18,3	0	9,7	0	10,8	0	19,2

În urma acestei oxidări puternice, caracterul zgurii s-a schimbat în mare măsură și nu a mai corespuns caracterului zgurilor Martin reale. Nu este surprinzător faptul că topirea zgurilor Martin în aer duce la oxidarea puternică a acestora, deoarece presiunea parțială a oxigenului în aer este de aproximativ 2.10^{-1} atmosfere, în timp ce produsele de ardere din cuptorul Martin au o presiune parțială a oxigenului de 10^{-2} ... 10^{-3}, iar centrul flăcării la capul de admisie are o presiune parțială de 10^{-8}...10^{-15}. În plus, în cuptorul Martin zgura este supusă în tot timpul șarjei acțiunii reducătoare a băii metalice. Ca urmare, tensiunea de disociere a oxizilor de fier din zgura Martin este funcție de temperatură, de compoziția chimică a zgurii, a băii metalice și a atmosferei etc.; dar în condiții reale este de ordinul 10^{-6} ...10^{-8} atmosfere.

Trebuie remarcat de asemenea faptul că doar foarte puține lucrări au fost efectuate pe zguri Martin industriale, printre care se remarcă lucrarea [6], restul studiind zguri sintetice din sisteme binare și ternare, cu comportare diferită de a zgurilor industriale.

Prima parte a acestei lucrări a urmărit studiul viscozității zgurilor Martin bazice industriale în condiții care să asigure în măsură maximă posibilă păstrarea caracterului lor natural, pentru a obține rezultate cît mai precise în ceea ce privește influența temperaturii și a compoziției chimice asupra viscozității zgurilor.

Măsurarea viscozității zgurilor a fost însoțită de măsurarea conductivității lor electrice, urmărind stabilirea unei legături între cele două proprietăți.

CONDIȚIILE ÎN CARE S-A LUCRAT

Zgurile a căror viscozitate a fost determinată în laborator au fost luate de la aceeași șarjă de oțel și au corespuns diferitelor perioade ale șarjei : înainte de topirea completă, după topirea completă, la sfîrșitul fierberii cu minereu și la sfîrșitul fierberii fără minereu.

După ce s-au răcit, zgurile au fost sfărîmate și s-au îndepărtat din ele părticelele de fier. Apoi zgurile au fost măcinate cît mai fin.

Din aceste zguri s-au luat cantități de 200 g, care au fost topite în creuzete fără sau cu adaosuri de var, silice, alumină și magnezie. Greutatea adaosului a reprezentat între 2,5 și 10% din greutatea zgurii inițiale.

Varul adăugat a fost obținut prin calcinarea carbonatului de calciu pur. Silicea, alumina și magnezia au fost adăugate sub formă de chimicale pure. Amestecul de zgură cu adaosul respectiv a fost omogenizat prin frecare, așa cum a procedat în lucrările sale acad. prof. Traian Negrescu [1], [7] și [8], dar nu a fost pastilat, îndesarea în creuzet s-a făcut prin batere.

Pentru a menține caracterul inițial al zgurilor, topirile s-au făcut în creuzete de magnezită, folosindu-se drept agregat de topire un cuptor Tamman. Cum acest cuptor are o atmosferă reducătoare, la început

s-a intenționat să se micșoreze capacitatea reducătoare a atmosferei din cuptor prin diluarea gazelor cu azot. Nu a fost însă nevoie să se recurgă la această măsură, deoarece experiențele efectuate pentru stabilirea gradului în care oxizii de fier din zgură sînt reduși în cursul topirii în cuptorul Tamman în condițiile experiențelor noastre, au arătat că atît reducerea oxidului feric la oxid feros, cît și reducerea oxidului feros la fier metalic este mică (tabloul nr. 2).

Tabloul nr. 2

Conținutul de oxid feric, oxid feros și de oxid de magneziu în zgură înainte și după topirea în creuzete de magnezită în cuptorul Tamman

Înainte de topire			După topire		
FeO	Fe_2O_3	MgO	FeO	Fe_2O_3	MgO
7,08	3,46	13,71	8,56	1,56	16,32
8,30	0,84	11,56	8,27	0,81	13,26
9,10	1,96	13,46	9,67	1,26	17,57
9,02	3,90	14,32	9,67	3,81	17,24
10,71	3,98	14,19	10,16	3,96	17,67
7,46	0,70	20,40	6,34	0,65	22,86
10,04	3,00	13,76	10,33	2,61	15,10
11,42	3,74	9,76	12,89	2,09	10,68
11,85	2,46	8,41	14,50	0,16	8,42
11,55	2,39	13,20	13,72	0,12	14,17

Datele din tabloul nr. 2 arată măsura în care s-a reușit în cazul topirilor efectuate să se păstreze caracterul inițial al zgurilor.

Măsurarea viscozității s-a făcut mai ales cu ajutorul viscozimetrului electric cu vibrații, recomandat de G. I. Leskov și G. D. Sevcenko [9]. De fiecare dată, măsurarea viscozității zgurii topite s-a executat de la temperatura maximă atinsă, care a variat între 1640 și 1700 °C, pe măsură ce temperatura zgurii se micșora. Apoi, se reîncălzea zgura din nou pînă la temperatura maximă și se efectua determinarea conductivității electrice a zgurii tot în timpul micșorării temperaturii.

Măsurarea temperaturii s-a făcut cu ajutorul unui pirometru optic cu radiație totală, pus la punct cu ajutorul unui termoelement W-Mo, pirometru ce viza suprafața zgurii topite în creuzet. Temperatura a fost măsurată atît înainte, cît și după fiecare determinare de viscozitate sau de conductivitate electrică.

Compoziția chimică a zgurilor folosite la măsurarea viscozității și conductivității electrice în laborator este dată în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Compoziția chimică a zgurilor

Denumirea zgurii	SiO_2	CaO	MnO	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	S	P_2O_5	Perioada șarjei
b	23,67	30,02	14,84	6,25	12,15	2,52	8,63	0,14	1,78	După topire
c	20,51	32,04	10,45	7,53	12,02	1,20	13,52	0,20	2,53	După fierbere intensă
d	21,88	37,88	11,34	6,45	8,30	0,84	11,56	0,17	1,58	Înaintea dezoxidării

Aceste trei zguri au fost studiate atît fără adaosuri cît ci cu adaosuri de Al_2O_3, SiO_2, CaO, MgO, în proporție de 2,5; 5; 7,5 și 10%.

VARIAȚIA VISCOZITĂȚII ZGURILOR ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Rezultatele determinărilor de viscozitate au fost înscrise în diagrame viscozitate-temperatură, obținîndu-se 51 curbe exponențiale diferite. corespunzătoare celor 51 compoziții diferite de zguri ce au fost studiate. Cinci din aceste curbe sînt redate în figura 1.

Pentru determinarea ecuațiilor acestor curbe, care ne dau relația matematică dintre viscozitate și temperatură, s-au încercat expresiile

$$\eta = B' e^{\frac{b'}{T}}, \quad \text{(după Frenkel)} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} \eta &= B' e^{\frac{b'}{T^2}}, \qquad (2)\\ \eta &= B\, e^{\frac{b'T}{T-T_0}}. \qquad (3) \end{aligned}\right\} \text{(după Evstropiev)}$$

Cea mai apropiată de datele pe care le-am obținut experimental a fost expresia (2) din care rezultă

$$\log \eta = B + \frac{b}{T^2}. \tag{4}$$

Pentru cele 51 compoziții de zgură studiate s-au determinat valorile lui B și b din ecuația (4).

Valoarea lui B a variat între $-5{,}23$ și $-8{,}92$; iar valoarea lui b între $15{,}30 \times 10^6$ și $26{,}50 \times 10^6$.

Explicația corespondenței ecuației (2) poate fi că b' [constanta din ecuația (1)] caracterizează (după I. I. Frenkel) energia de activare a curgerii vîscoase.

După cum au arătat numeroase lucrări de cercetare, ecuația (1) corespunde numai în cazul lichidelor neasociate, sau mai exact, în cazul lichidelor în care gradul de asociere a particulelor este constant în intervalul dat de temperatură. Cauza nepotrivirii acestei ecuații în cazul zgurilor studiate constă în faptul că viscozitatea acestora este determinată de deplasarea particulelor mari și puțin mobile, în particular de deplasarea celor mai mari anioni; iar starea acestor anioni complecși depinde în mare măsură de temperatură; pe măsură ce temperatura crește, gradul asocierii anionilor complecși se micșorează. Ca urmare, valoarea energiei de activare a curgerii vîscoase, care este invers proporțională cu gradul de asociere a anionilor complecși, va fi invers proporțională cu temperatura. Prin urmare

$$b'_{(1)} = \frac{b'_{(2)}}{T}. \tag{5}$$

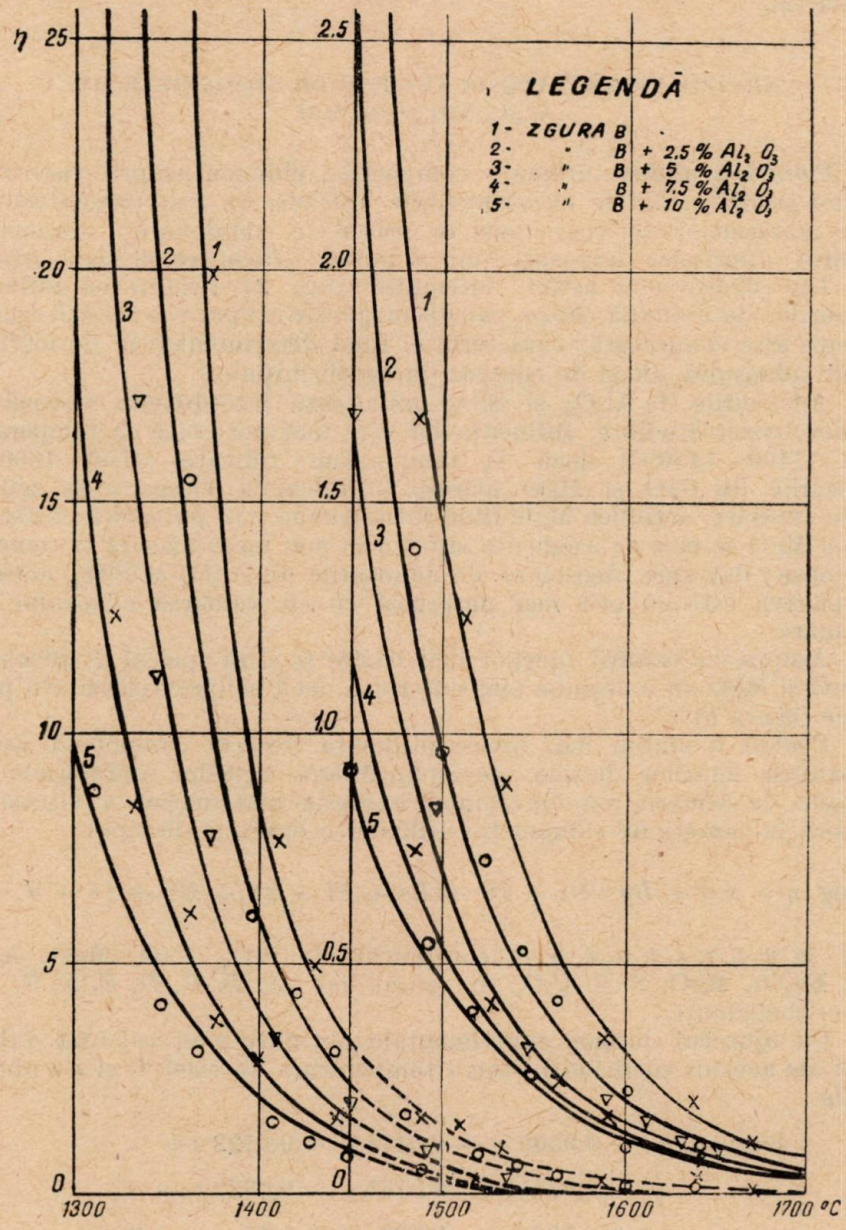


Fig. 1. — Variaţia viscozităţii zgurii *b* în funcţie de temperatură şi de adaosurile de Al_2O_3.

Înlocuind cu această valoare pe b' din ecuația (1) obținem tocmai ecuația (2).

VARIAȚIA VISCOZITĂȚII ÎN FUNCȚIE DE ADAOSURILE DE AL_2O_3, SIO_2, CaO, MgO

Pentru a studia influența compoziției chimice asupra viscozității zgurilor studiate, datele experimentale obținute au fost prezentate sub forma izotermelor de viscozitate în sistem de coordonate: viscozitate-mărimea diferitelor adaosuri (de alumină, silice, calce sau magnezie). Din diagramele astfel întocmite (fig. 2) rezultă că influența adaosurilor de alumină, silice, calce și magnezie asupra viscozității zgurilor studiate este complicată, caracterul ei fiind determinat atît de mărimea și felul adaosului, cît și de compoziția zgurii inițiale.

Adaosurile de Al_2O_3 și SiO_2 micșorează întotdeauna viscozitatea zgurilor bazice studiate. Influența lor este mai puternică la temperaturi joase (1400—1450°C) decît la temperaturi ridicate (1550—1650 °C). Adaosurile de CaO și MgO măresc întotdeauna viscozitatea zgurilor bazice studiate, acțiunea MgO fiind întotdeauna mai puternică. Influența CaO și MgO se face de asemenea simțită în mai mare măsură la temperaturi joase; dar spre deosebire de adaosurile de Al_2O_3 și SiO_2, acțiunea lor relativă este cu atît mai puternică cu cît valoarea adaosului este mai mare.

Asupra viscozității zgurilor mai bazice (*c* și în speical *d*) adaosurile de CaO și MgO au o acțiune mai puternică decît asupra viscozității puțin bazice (zgura *b*).

Pentru a stabili mai precis influența fiecărui component asupra viscozității zgurilor bazice, corespunzătoare zgurilor industriale din perioada de afinare, s-a determinat expresia matematică a viscozității acestora în funcție de compoziție utilizînd o expresie de tipul:

$$\log \eta = Ax + By + Cz + Dr + Es + Ft + Gu + Hv + In + J, \quad (6)$$

unde $x, y, z, r, s, t, u, v, w$ — conținutul de SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3, MgO, S și P_2O_5 în zgură, iar $A, B, C, D, E, F, G, H, I$ și J — coeficienți.

Cu ajutorul datelor experimentale obținute s-au calculat valorile medii ale acestor coeficienți pentru temperatura de 1600 °C și s-a obținut relația:

$$\begin{aligned} \log \eta_{1600} = &- 0{,}0509\, x + 0{,}0178\, y - 0{,}0122\, z + \\ &- 0{,}0455\, r - 0{,}0165\, s - 0{,}0322\, t + \\ &+ 0{,}0201\, u - 23{,}20\, v + 1{,}17\, w + 1{,}88 \end{aligned} \quad (7)$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate calcula cu o precizie satisfăcătoare valoarea logaritmului viscozității la 1600 °C a zgurilor Martin bazice

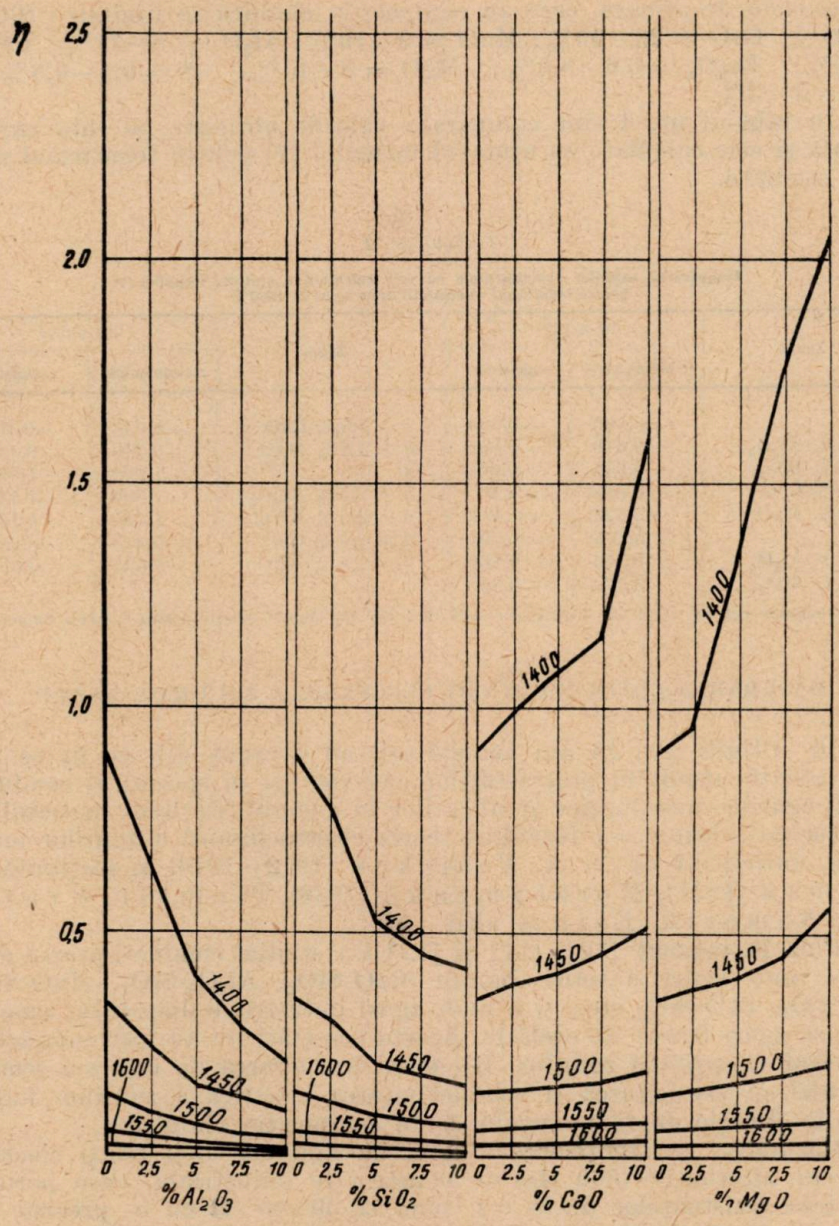


Fig. 2. — Izotermele viscozității zgurii *b* în funcție de mărimea adaosurilor de Al_2O_3, SiO_2, CaO și MgO.

din perioada de afinare, care au compoziția chimică în limitele: SiO_2 = 18—25%; CaO = 28—40%; MnO = 9—16%; Al_2O_3 = 5—11%; FeO = 7—14%; Fe_2O_3 = 0,6—3,5%; MgO = 8—13%; S = 0,1—0,3% și P_2O_5 = 1—3%.

În tabloul nr. 4 sînt comparate valorile obținute pe cale experimentală și cele calculate cu ajutorul formulei (7) pentru logaritmul unor zguri studiate.

Tabloul nr. 4

Compararea valorilor experimentale cu cele calculate cu ajutorul formulei (7) pentru logaritmul viscozității unor zguri la 1600°C

Zgura	log η 1600		Zgura	log η 1600	
	experimentale	calculate		experimentale	calculate
b	— 0,509	— 0,524	*c* + 2,5% CaO	— 0,745	— 0,708
b + 2,5% Al_2O_3	— 0,678	— 0,655	*c* + 2,5% MgO	— 0,770	— 0,438 *)
b + 2,5% SiO_2	— 0,638	— 0,666	*d*	— 1,000	— 1,061
b + 2,5% CaO	— 0,538	— 0,496	*d* + 2,5% Al_2O_3	— 1,000	— 1,142
b + 2,5% MgO	— 0,523	— 0,491	*d* + 2,5% SiO_2	— 1,125	— 1,157
c	— 0,678	— 0,705	*d* + 2,5% CaO	— 0,823	— 0,994
c + 2,5% Al_2O_3	— 0,796	— 0,866	*d* + 2,5% MgO	— 0,699	— 0,998 *)
c + 2,5% SiO_2	— 0,770	— 0,890			

*) Compoziția zgurilor *c* + 2,5% MgO și *d* + 2,5% MgO iese din limitele admise pentru folosirea formulei (7)

MĂSURAREA CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A ZGURILOR BAZICE

În ultimii 10—15 ani cercetătorii au acordat din ce în ce mai multă atenție studiului proprietăților electrice (și în special al conductivității) zgurilor metalurgice și silicaților în general. Pe baza materialului experimental obținut s-a dezvoltat teoria electrochimică a zgurilor metalurgice, anticipată de V. A. Vaniukov (1912—1916) și susținută de Tamman (1931), Herasymenko (1938), Tiomkin, Svartzman, Samarin, Esin și alții.

Pînă în prezent [10], [11] și [12] s-a studiat conductivitatea electrică a unor zguri sintetice binare ($CaO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$, $MnO-SiO_2$, $FeO-Fe_2O_3$, $FeO-SiO_2$ etc.) și a unor zguri industriale disparate, care nu erau însă zguri bazice de oțelărie. Aceste cercetări nu au fost completate cu studiul viscozității zgurilor. De aceea în lucrarea de față s-a studiat în paralel cu viscozitatea și conductivitatea electrică a zgurilor Martin bazice în funcție de temperatură și de compoziția chimică.

Măsurarea rezistențelor s-a făcut cu ajutorul unei punți electrice în curent alternativ (800 Hz) de construcție industrială, care permite măsurarea rezistențelor de la 0,4 pînă la 50 000 Ω cu o precizie de ± 1...2%. Ca *celule de conductivitate* s-au folosit electrozi din oțel moale, introduși printr-o țeavă de oțel, care era umplută cu un mortar de șamotă astfel încît să rigidizeze electrozii și să asigure introducerea lor în zgură lichidă întotdeauna pînă la un anumit nivel. Acest dispozitiv simplu pentru fixarea electrozilor a permis să se renunțe la metodele greoaie

folosite de obicei la măsurarea conductivității electrice cu unul sau doi electrozi fixați cu ajutorul unor mecanisme cu roți dințate și șuruburi micrometrice, fără ca precizia măsurătorilor să scadă.

Etalonarea acestor *celule de conductivitate* s-a făcut înaintea și după fiecare grup de determinări de conductivitate cu ajutorul soluției saturate de clorură de sodiu cu densitatea de 1,2018 la 18 °C. Conductivitatea electrică a acestei soluții este dată în literatură [13]. Constanta celulei (C) s-a determinat cu ajutorul formulei

$$C = \varkappa_e R_e \tag{8}$$

unde $\varkappa_e$ — conductivitatea soluției etalon la temperatura la care s-a făcut etalonarea [Ω^{-1} cm^{-1}]. R_e — rezistența măsurată cu ajutorul punții electrice [Ω]. Determinarea conductivității zgurilor pe baza măsurătorilor cu ajutorul celulelor s-a făcut după formula

$$\varkappa = \frac{C}{R_z} \tag{9}$$

unde R_z — rezistența electrică a zgurii în celula dată [Ω].

Măsurarea conductivității electrice a zgurilor s-a făcut în aceleași creuzete de magnezită ca și măsurarea viscozității și întotdeauna după aceasta, cînd se ridica din nou temperatura cuptorului pînă la 1670 ...1700°C, se introduceau electrozii în zgură și determinările se făceau pe măsură ce temperatura scădea pînă la 1280...1350 °C.

În acest mod s-a măsurat conductivitatea electrică a celor 3 zguri *b*, *c* și *d* fără adaosuri și cu adaosuri de Al_2O_3, SiO_2, CaO și MgO, în proporție de 2,5; 5; 7,5 și 10%.

Rezultatele măsurătorilor au fost grupate mai întîi pe diagrame în sistemul de coordonate conductivitate electrică-temperatură. Cinci din cele 51 de curbe obținute sînt redate în figura 3.

VARIAȚIA CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A ZGURILOR BAZICE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Datele experimentale obținute arată că conductivitatea electrică a zgurilor bazice crește cu temperatura.

Acest lucru arată că în cazul acestor zguri avem de-a face cu o conductivitate ionică.

Pentru a exprima matematic variația conductivității în funcție de temperatură se folosesc ecuații exponențiale. Fundamentarea teoretică a acestor ecuații a fost dată de F r e n k e l, care arată că la transportul electricității participă particulele care sînt capabile (în urma fluctuației repartizării energiei cinetice) să treacă dintr-o poziție relativ stabilă în alta.

Probabilitatea acestei deplasări sub acțiunea unui cîmp exterior este proporțională cu $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$; unde E este energia de activare a deplasării; k este o constantă; iar T este temperatura absolută. Dacă

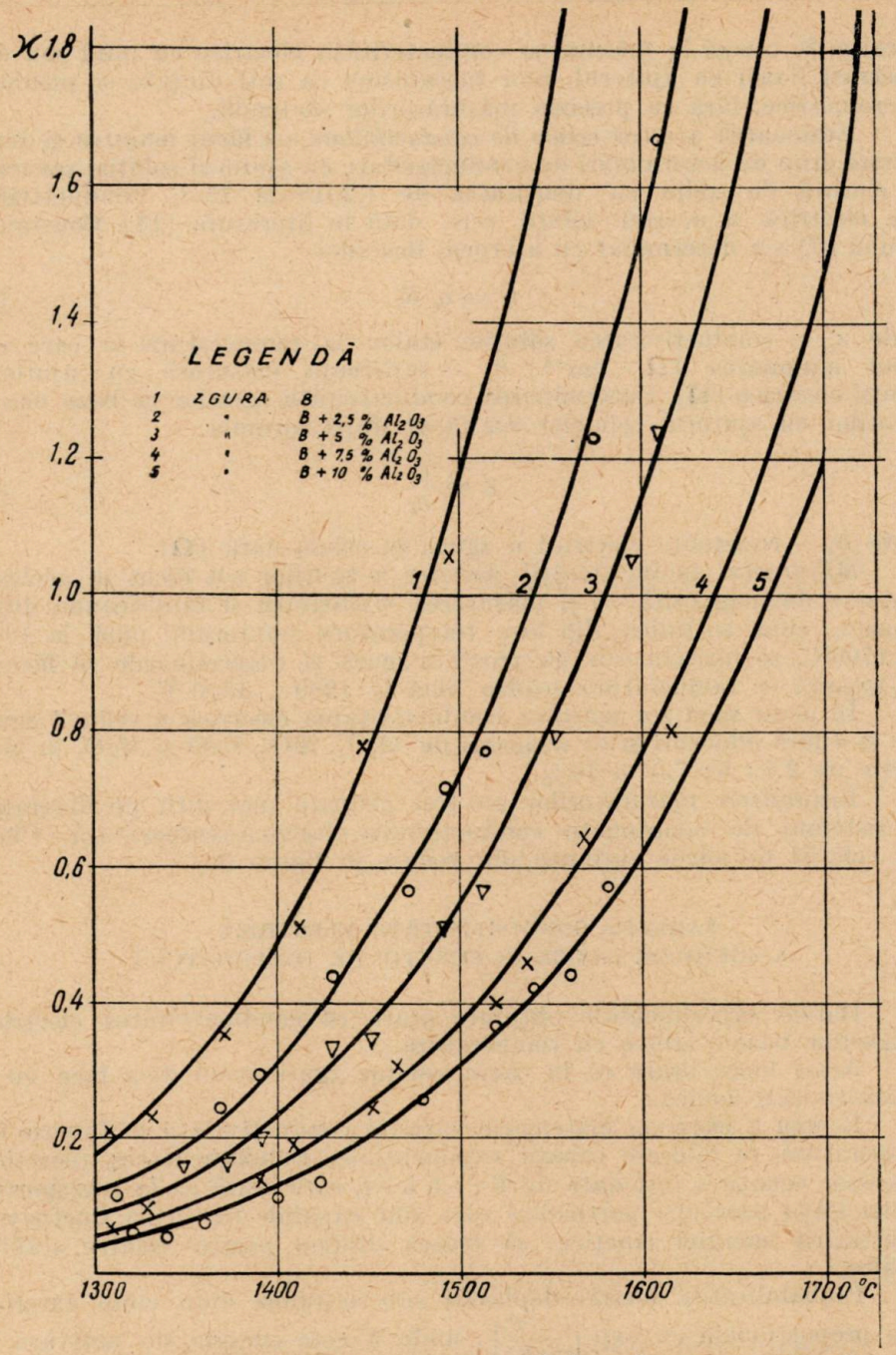


Fig. 3. — Variaţia conductivităţii electrice (Ω^{-1} cm^{-1}) a zgurii *b* în funcţie de temperatură şi de adaosurile de Al_2O_3.

anionii şi cationii se deosebesc în mare măsură unii de alţii ca dimensiuni (şi prin urmare şi după valoarea energiei de activare, E) este suficient să se ţină seama doar de deplasarea ionilor de un singur fel, care asigură în mod practic transportul electricităţii. Atunci

$$\varkappa = \alpha \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{10}$$

de unde

$$\log \varkappa = A - \frac{a}{T}. \tag{11}$$

În cazul cînd la transportul electricităţii participă mai multe feluri de ioni, conductivitatea electrică este egală cu o sumă de două sau mai multe expresii exponenţiale, adică :

$$\varkappa = \Sigma \alpha_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}. \tag{12}$$

Trebuie să se arate de asemenea că energia de activare E este funcţie de temperatură. K. S. Evstropiev [15] a demonstrat că electroconductivitatea sticlelor şi a altor silicaţi poate fi exprimată pentru un larg interval de temperatură cu ajutorul uneia din ecuaţiile următoare :

$$\varkappa = A' \cdot e^{-\frac{a'}{T^2}}, \tag{13}$$

$$\varkappa = A' \cdot e^{-\frac{a'}{T-T_0}}, \tag{14}$$

$$\varkappa = A' \cdot e^{-\frac{a' \cdot e}{T}} \cdot e^{-\frac{c}{T}}, \tag{15}$$

unde A', a', c, T_0 sînt constante.

Dintre aceste ecuaţii, ecuaţia (13) a corespuns cel mai bine datelor experimentale obţinute în această lucrare. Din ecuaţia (11) rezultă :

$$\log \varkappa = A - \frac{a}{T^2}. \tag{16}$$

S-a determinat valoarea constantelor A şi a pentru cele 51 de zguri studiate. Valoarea lui A a variat între 1,95 şi 3,71 ; iar valoarea lui a între $9{,}01 \cdot 10^6$ şi $14{,}22 \cdot 10^6$.

VARIAŢIA CONDUCTIVITĂŢII ELECTRICE A ZGURILOR ÎN FUNCŢIE DE ADAOSURILE Al_2O_3, SiO_2, CaO şi MgO

Ca şi în cazul viscozităţii, datele experimentale obţinute au fost grupate apoi sub forma izotermelor în sistemul de coordonate : conductivitatea electrică — mărimea diferitelor adaosuri (de alumină, silice,

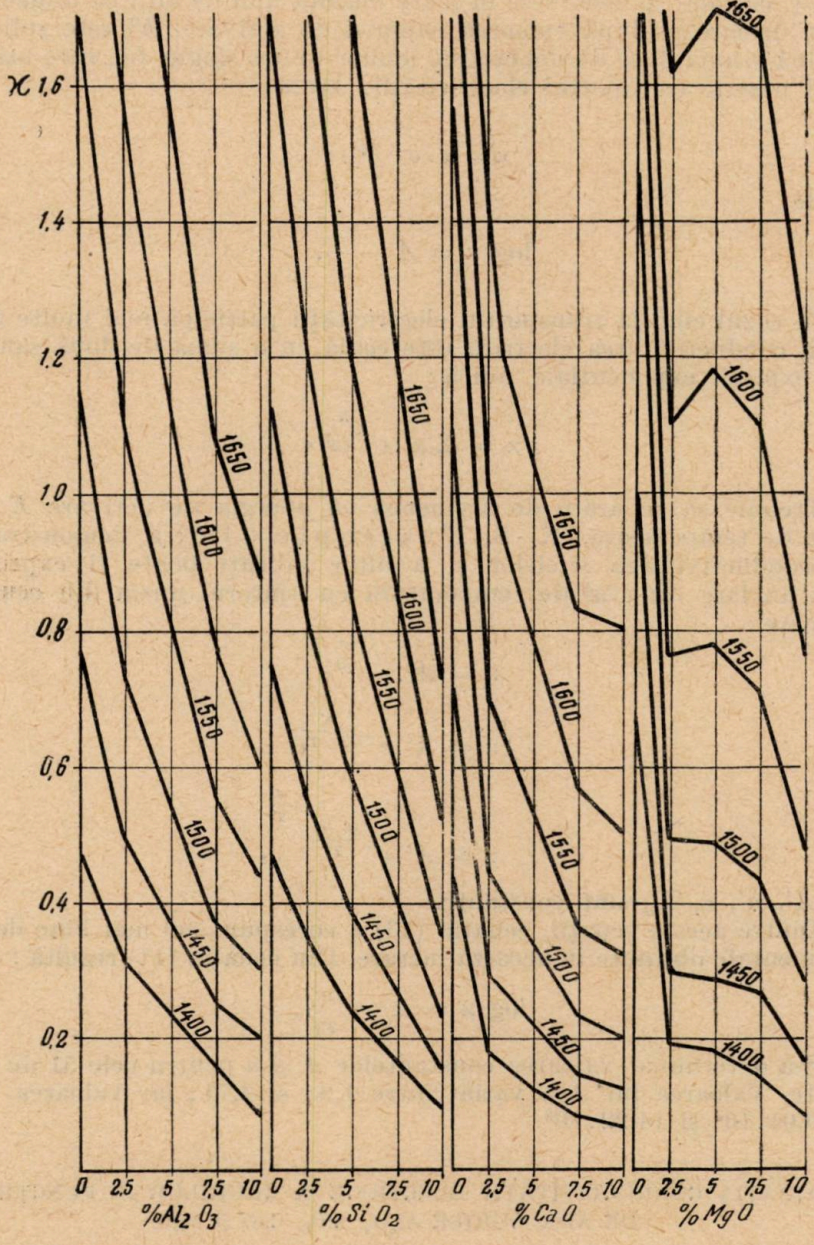


Fig. 4. — Izotermele conductivității electrice (Ω^{-1} cm^{-1}) a zgurii *b*.

calce și magnezie). Din diagramele astfel întocmite (fig. 4) rezultă că toate aceste adaosuri duc la micșorarea conductivității electrice a celor trei zguri studiate și că această micșorare este în general proporțională cu mărimea adaosului. Influența adaosurilor este cu atît mai puternică, cu cît temperatura este mai mare ; izotermele avînd tendința de a se apropia tot mai mult de linia dreaptă.

Un mers ceva mai deosebit îl au izotermele conductivității electrice a zgurilor cu adaos de MgO. În acest caz la adaosuri mici (2,5%) conductivitatea electrică a zgurilor scade foarte mult, după care se constată o tendință de rămînere pe loc sau chiar de creștere, observîndu-se un maxim pe izotermă (la 5% MgO la zgura *b*), după care micșorarea conductivității zgurilor este cu atît mai mare, cu cît adaosul de MgO este mai mare.

Scăderea conductivității electrice a zgurii mai puțin bazice (*b*) în urma adaosurilor de Al_2O_3 și SiO_2 este ceva mai puternică decît în urma adaosurilor de CaO și MgO, influența adaosurilor de SiO_2 fiind mai puternică decît a celor de Al_2O_3. La zgurile mai bazice (*c* și *d*), adaosurile de CaO și MgO duc la o scădere mai mare a conductivității electrice, decît adaosurile de SiO_2 și Al_2O_3. Dintre cei doi acizi bazici, CaO duce în acest caz la o micșorare mai pronunțată a conductivității electrice a zgurilor *c* și *d*.

Micșorarea conductivității electrice a zgurilor studiate în urma adăugării de Al_2O_3 și SiO_2 se explică prin micșorarea concentrației ionilor (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc.) care determină valoarea conductivității electrice a zgurilor.

Adaosurile de CaO și MgO duc și ele la micșorarea conductivității electrice a zgurilor studiate, cu toate că măresc concentrația ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+}. Acest lucru poate fi explicat pe de o parte, prin mărirea viscozității zgurilor studiate, în urma adaosurilor de CaO și MgO. O confirmare a acestei presupuneri este faptul că în cazul adaosului de CaO și MgO la zgura *b* (mai puțin bazică), la care aceste adaosuri provoacă o creștere mai mică a viscozității decît la zgurile *c* și *d* (mai bazice) se constată o mai mică scădere a conductivității electrice, decît în cazul adaosului de CaO și MgO la zgurile *c* și *d*.

Micșorarea conductivității electrice a zgurilor studiate în urma adaosurilor de CaO a fost explicată de O. A. Esin și P. V. Gheld [14] prin micșorarea concentrației anionilor mobili O^{2-} în urma micșorării concentrației cationilor Fe^{2+} și Fe^{3+}, deoarece se știe că Fe^{2+} de exemplu are un potențial electrostatic mai mare decît ionul Ca^{2+} și ca urmare în vecinătatea lui anionii de siliciu $Si_xO_y^{z-}$ se regrupează, eliberînd anionii simpli de oxigen, după schema :

$$2SiO_4^{4-} \rightleftarrows Si_2O_7^{6-} + O^{2-} \qquad (17)$$

$$3Si_2O_7^{6-} \rightleftarrows 2Si_3O_9^{6-} + 3O^{2-} \text{ ș.a.m.d.} \qquad (18)$$

Potențialul electrostatic mai mare al ionului Fe^{2+} se datorește razei sale mai mici (0,83 Å), decît raza Ca^{2+} (1,06 Å).

Același lucru se petrece în general în urma adaosului de MgO, cu toate că raza ionului Mg^{2+} (0,78 Å) este mai mică decît raza ionu-

lui Fe^{2+}, deoarece alături de Fe^{2+} se găsește întotdeauna Fe^{3+}, a cărui rază este și mai mică (0,67 Å) și care contribuie prin urmare la procesul de regrupare a anionilor de siliciu cu mai multă forță, decît cationul Fe^{2+}.

În același timp, raza mică a ionului Mg^{2+} îi asigură acestuia o mobilitate relativ mare și o participare importantă la transportul electricității. Astfel se explică faptul că deși adaosurile de MgO duc la o creștere foarte puternică a viscozității zgurilor studiate, ele micșorează mai puțin conductivitatea electrică a zgurilor bazice, decît adaosurile de CaO și că, în plus, după o micșorare bruscă a acestei conductivități în urma adaosurilor mici (2,5%) de magnezie se constată o tendință de păstrare a valorii conductivității sau cîteodată chiar de mărire (zgura *b* adaos 5% MgO).

Pentru a stabili mai precis influența fiecărui component asupra conductivității electrice a zgurilor bazice corespunzătoare zgurilor industriale din perioada de afinare, s-a determinat ca și pentru viscozitate, expresia matematică a conductivității electrice în funcție de compoziție, folosindu-se o ecuație de același tip (6). Cu ajutorul datelor experimentale obținute s-au calculat valorile medii ale coeficienților pentru temperatura de 1600 °C și s-a obținut relația

$$\begin{aligned}\log \varkappa_{1600} = &- 0{,}0562\, x - 0{,}145\, y + 0{,}753\, z + \\ &- 0{,}0540\, r + 0{,}340\, s - 3{,}05\, t - 0{,}130\, u + \\ &- 0{,}015\, v - 0{,}062\, w + 0{,}032.\end{aligned} \tag{19}$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate calcula cu o precizie satisfăcătoare valoarea logaritmului conductivității electrice la 1600 °C a zgurilor Martin bazice din perioada de afinare care au compoziția chimică în limitele date pentru ecuația (7).

Pentru exemplificare în tabloul nr. 5 sînt date atît valorile calculate cu ajutorul formulei (19) cît și cele obținute pe cale experimentală pentru logaritmul conductivității electrice a unei părți din zgurile studiate.

Tabloul nr. 5

Compararea valorilor experimentale cu cele calculate cu ajutorul formulei (19) pentru logaritmul conductivității electrice a unor zguri la 1600°C

Zgura	$\log \varkappa_{1600}$		Zgura	$\log \varkappa_{1600}$	
	experimentale	calculate		experimentale	calculate
b	0,382	0,425	*c* + 2,5 % CaO	− 0,143	− 0,166
b + 2,5 % Al_2O_3	0,191	0,200	*c* + 2,5 % MgO	− 0,128	− 0,153
b + 2,5 % SiO_2	0,250	0,195			
b + 2,5 % CaO	0,011	− 0,035	*d*	0,161	0,178
b + 2,5 % MgO	0,053	0,006	*d* + 2,5 % Al_2O_3	0,000	0,004
c	0,201	0,213	*d* + 2,5 % SiO_2	0,021	− 0,021
c + 2,5 % Al_2O_3	0,072	0,039	*d* + 2,5 % CaO	− 0,020	− 0,221
c + 2,5 % SiO_2	0,090	0,034	*d* + 2,5 % MgO	− 0,193	− 0,184

Relația dintre viscozitatea și conductivitatea electrică a zgurilor

Încă în anul 1905, P i s a r j e v s k i a demonstrat că pentru soluțiile apoase și neapoase, cît și pentru sărurile organice topite, produsul dintre conductivitatea electrică molară λ luată la puterea n și viscozitate, nu depinde de temperatură, adică

$$\lambda^{n} \eta = \text{const.} \tag{20}$$

Ulterior, L a z a r e v a demonstrat că nici produsul dintre conductivitatea electrică și viscozitate nu depinde de temperatură și că noua formulă :

$$\varkappa^{n} \eta = \text{const.} \tag{21}$$

este mai comodă, deoarece nu trebuie să se cunoască greutatea molară sau compoziția.

E v s t r o p i e v [15] a demonstrat că formula (21) este satisfăcută și în cazul sărurilor și sticlelor topite.

Pentru a verifica dacă relația (21) are loc și în cazul zgurilor studiate, s-au trasat curbele $\log\eta - \log\varkappa$ pentru toate zgurile studiate (fig. 5). În toate cazurile punctele experimentale s-au așezat cu o mare precizie pe linii drepte, ceea ce dovedește că și între viscozitate și conductivitatea electrică a zgurilor există relația (21), care logaritmată ne dă :

$$n \log \varkappa + \log \eta = \text{const.}, \tag{22}$$

adică ecuația unei linii drepte, de unde

$$\varkappa^{n} \eta = \text{const.}, \tag{23}$$

adică tocmai relația ce se aplică și în cazul soluțiilor apoase și neapoase, sărurilor organice, sticlelor topite etc.

Valoarea exponentului (n) variază în cazul zgurilor studiate între 1,53 și 2,88 ; iar în cazul compozițiilor zgurilor industriale din perioada de afinare are o valoare medie de 2,28.

Folosind relația (22) sau (23) se poate calcula valoarea viscozității zgurilor pentru orice temperatură cu ajutorul conductivității electrice măsurate. Acest lucru dă posibilitatea să se înlocuiască măsurarea directă a viscozității, care este o operație dificilă, cu măsurarea conductivității electrice a zgurii respective, care se face repede și mai ușor. Pentru măsurarea conductivității electrice a zgurilor în condiții industriale s-a construit un dispozitiv simplu (fig. 6) bazat pe aceleași principii, ca și dispozitivul folosit la măsurarea conductivității electrice a zgurilor în laborator. Cei doi electrozi din oțel moale sînt fixați rigid la o anumită distanță unul de celălalt într-o piesă de șamotă, fixată la rîndul ei într-un cilindru cu pereți groși din oțel moale. Conductorii care leagă cei doi electrozi de puntea cu care se măsoară rezistența electrică, trec

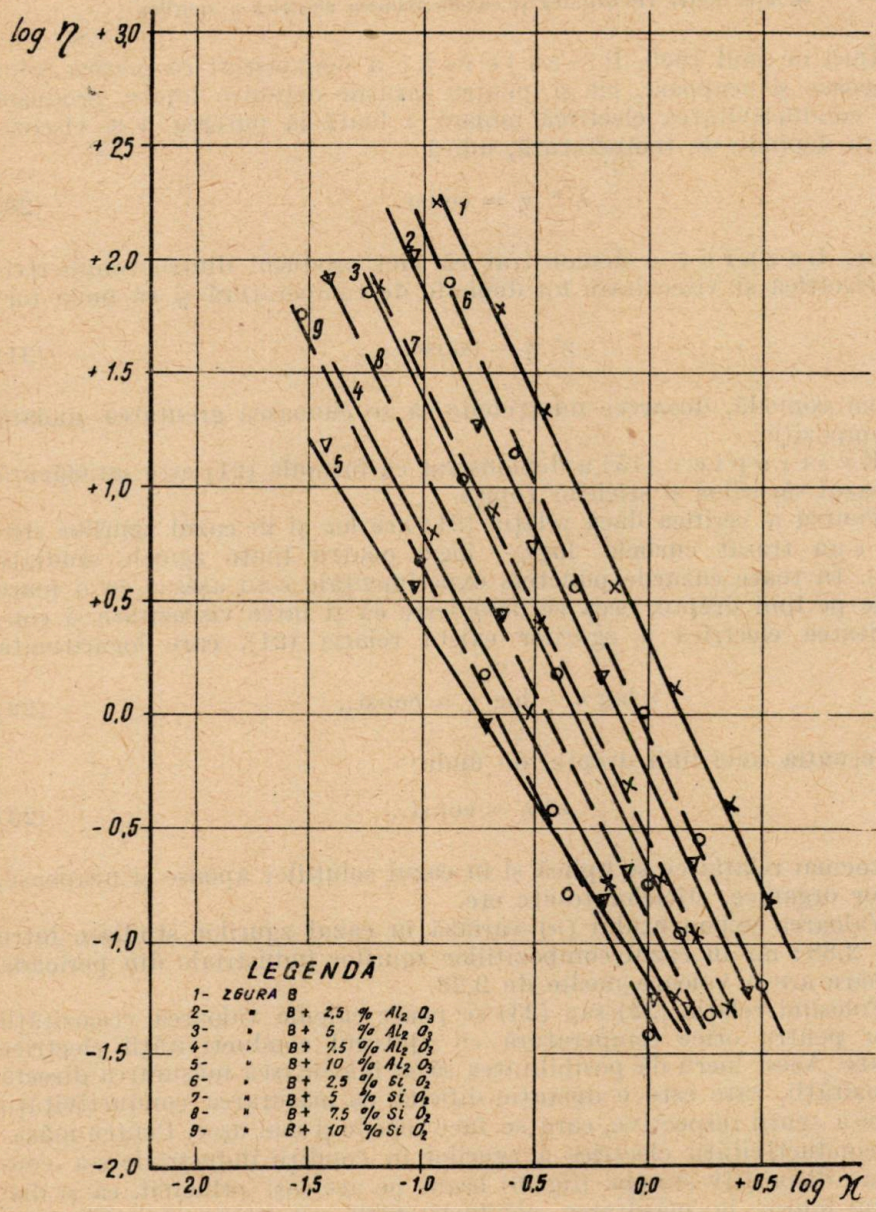


Fig. 5. — Variaţia log η în funcţie de log$x$ pentru zgura *b* cu adaosuri de Al_2O_3 şi SiO_2.

prin interiorul a două țevi concentrice. Pentru ca cei doi conductori să se încălzească cît mai puțin în timpul măsurării, ei au fost izolați prin îmbrăcare în tuburi de șamotă, ca cele folosite în construcția termoelementelor. Țeava interioară a fost izolată pe toată lungimea ei cu șnur de azbest iar țeava exterioară a fost izolată pe porțiunea, care se intro-

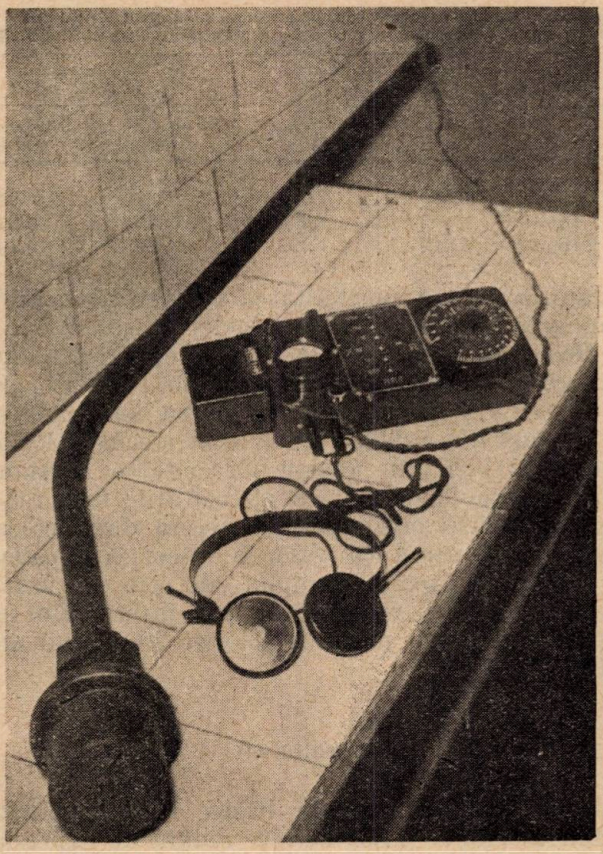


Fig. 6.— Dispozitiv pentru măsurarea conductivității electrice a zgurii topite în cuptoare Martin.

duce în cuptor, cu mortar refractar armat cu o înfășurare de sîrmă de oțel moale. Această izolație termică a permis să se mențină practic constantă rezistența electrică a conductorilor din dispozitivul construit care se introduce în cuptorul Martin astfel încît suprafața superioară a stratului de zgură să ajungă pînă la 1/4 din înălțimea capului cu electrozi al dispozitivului. În cuptor, dispozitivul se ține 30—50 secunde atît cît este necesar pentru ca să se determine exact rezistența electrică a zgurii cu ajutorul punții electrice. În aceste condiții, determinarea conductivității electrice a zgurii se face tot atît de precis ca și în laborator.

Cu dispozitivul construit s-a determinat conductivitatea electrică a mai multor zguri topite în cuptoare Martin de 60 tone. Printre zgurile măsurate au fost și zgurile *b*, *c* și *d*, studiate și în laborator. În tabloul nr. 6 sînt comparate rezultatele obținute.

Tabloul nr. 6

Conductivitatea electrică a zgurilor b,c, și d măsurată în laborator și în uzină și viscozitatea acestor zguri măsurată în laborator și calculată cu ajutorul relației (21)

Zgura	Temperatura °C	Conductivitatea electrică Ω^{-1} cm^{-1}		Viscozitatea, poise	
		măsurată în uzină	măsurată în laborator	calculată după relația (21)	măsurată în laborator
b	1550	1,680	1,710	0,63	0,64
c	1580	1,415	1,410	0,29	0,29
d	1600	1,518	1,490	0,10	0,10

Aceste date ilustrează posibilitatea folosirii dispozitivului construit pentru determinarea conductivității electrice a zgurilor în cursul elaborării oțelului. Deoarece între conductivitatea electrică a zgurii și viscozitatea acesteia există o legătură precisă, datele obținute prin măsurători de felul celor de mai sus, pot fi folosite pentru determinarea viscozității. În penultima coloană din tabloul nr. 6, s-au trecut valorile calculate cu ajutorul relațiilor (21) și (22) pentru viscozitatea zgurilor date, iar în ultima coloană a tabloului sînt date viscozitățile măsurate în laborator ale acestor zguri. Datele prezentate în aceste două coloane constituie doar un exemplu care arată că valorile viscozității calculate pe baza relațiilor (21) și (22) sînt foarte apropiate de cele măsurate în laborator și că metoda determinării viscozității prin intermediul conductivității electrice a zgurii respective poate fi folosită în scopul efectuării unui control științific al zgurii.

CONCLUZII

1. Variația viscozității zgurilor bazice în intervalul temperaturilor din cuptorul Martin (1300—1700 °C) este redată de expresia (2), valabilă și în cazul sticlelor topite.

2. Viscozitatea zgurilor Martin din perioada de afinare poate fi calculată pentru 1600 °C cu ajutorul formulei empirice (7).

3. Conductivitatea electrică a zgurilor crește cu temperatura ceea ce dovedește caracterul ei ionic. Variația acestei conductivități în intervalul temperaturilor 1300—1700 °C este redată de expresia (13), valabilă și în cazul altor sisteme de silicați.

4. Formula empirică (19) permite să se calculeze aproximativ conductivitatea electrică la 1600 °C, a zgurilor Martin din perioada de afinare.

5. Produsul dintre valoarea viscozității și valoarea conductivității electrice a zgurilor luate la o putere n, este constant, nedepinzînd de temperatură.

6. Existența relației (23) dintre viscozitate și conductivitate permite să se determine viscozitatea prin intermediul conductivității electrice a zgurilor. Această metodă poate fi folosită în scopul efectuării unui control științific al zgurii.

Lucrarea a fost executată în laboratorul catedrei de siderurgie din Institutul politehnic din București, sub conducerea tov. profesor Rău Alexandru

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ ВЯЗКОСТИ ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ

I. ЛАБОРАТОРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОСНОВНЫХ ШЛАКОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Были определены вязкость и электропроводность 51 образца шлака разного состава, полученного добавкой Al_2O_3, SiO_2, CaO и MgO к 3 производственным мартеновским шлакам в широком температурном интервале (1 300 — 1 700°).

Плавки производились в печи Тамман. Полученные результаты дали возможность указать, что вязкость шлаков изменяется согласно предложенному эвтропьевым выражению.

$$\eta = B' \cdot e^{\frac{b'}{T^2}}$$

а изменение электропроводности определяется, согласно выражению

$$\varkappa = A' \cdot e^{-\frac{a'}{T^2}}$$

На основе этих данных было также установлено, что произведение вязкости на электропроводность в n-й степени является постоянной, независимой от температуры, то есть

$$\eta \varkappa^n = \text{const.}$$

Эти 3 соотношения применимы, как известно, для расплавленного стекла. Объяснение действительности этих соотношений для основных мартеновских шлаков можно получить на основании ионной теории шлаков.

Также были определены две эмпирические формулы, с помощью которых можно приблизительно вычислить вязкость и электропроводность основных мартеновских шлаков 1 600° в период доводки.

$$\log \eta_{1600} = -0{,}0509\,x + 0{,}0178\,y - 0{,}0122\,z + \\ - 0{,}0455\,r - 0{,}0165\,s - 0{,}0322\,t + \\ + 0{,}0201\,u - 23{,}20\,v - 1{,}17\,w + 1{,}88$$

$$\log \varkappa_{1600} = -0{,}0562\,x - 0{,}145\,y - 0{,}753\,z + \\ - 0{,}0540\,r + 0{,}340\,s - 3{,}05\,t - 0{,}130\,u + \\ - 0{,}015\,v - 0{,}062\,w + 0{,}032,$$

где x, y, z, r, s, t, u, v, w, являются содержанием (%) SiO_2, CaO, MgO_2 Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3 MgO, S и P_2O_5 в шлаке.

Эти эмпириические формулы применимы для шлаков химического состава, изменяющегося в следующих пределах $Si\,O_2 = 18 - 25\%$; $CaO = 28 - 40\%$; $MnO = 9 - 16\%$; $Al_2O_3 = 5 - 11\%$; $FeO = 7 - 14\%$; $Fe_2O_3 = 0{,}6 = 3\,5\%$; $MgO = 8 - 13\%$; $S = 0{,}1 - 0{,}3\%$ и $P^2O_5 = 1 - 3\%$.

Существование соотношения между вязкостью и электропроводностью шлаков позволяет определить вязкость при измерении электропроводности. Этот метод можно использовать для научного контроля шлака.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение вязкости шлака *b* в зависимости от температуры и добавок Al_2O_3.

Рис. 2. — Изотермы вязкости шлака *b* в зависимости от величины добавок Al_2O_3, SiO_2, CaO и MgO.

Рис. 3. — Изменение электропроводности (Ω^{-1} cm $^{-1}$) шлака b в зависимости от температуры и добавок Al_2O_3.

Рис. 4. — Изотермы электропроводности (Ω^{-1} cm $^{-1}$) шлака b.

Рис. 5. — Изменение $\log \eta$ в зависимости от $\log \varkappa$ для шлака b с добавками Al_2O_3 и S_2O_2.

Рис. 6. — Прибор для измерения электропроводности шлака, расплавленного в мартеновских печах.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA VISCOSITÉ DES LAITIERS MARTIN BASIQUES

I. ÉTUDE DE LABORATOIRE DE LA VISCOSITÉ ET DE LA CONDUCTIVITÉ DES LAITIERS BASIQUES

(RÉSUMÉ)

On a déterminé la viscosité et la conductivité électrique de 51 laitiers différents, formés, par l'addition de Al_2O_3, SiO_2, CaO et MgO à trois laitiers Martin industriels, dans les limites d'un large intervalle de température (1300 à 1700 °C).

Les fontes ont été exécutées au four Tamman. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la variation de la viscosité est rendue par l'expression de Evtropiev :

$$\eta = B' \cdot e^{\frac{b'}{T^2}},$$

tandis que la variation de la conductivité électrique est exprimée par

$$\varkappa = A' \cdot e^{-\frac{a'}{T^2}}.$$

En vertu de ces données on a également établi que le produit entre la valeur de la viscosité et celle de la conductivité électrique — prise à la n-ième puissance — est constant et indépendant de la température. Donc

$$\eta \varkappa^n = \text{const.}$$

On sait que ces trois relations sont également valables dans les cas des verres fondus. On peut expliquer la validité de ces relations dans le cas des laitiers Martin basiques, en raison de la théorie ionique des laitiers.

On a également établi les deux formules empiriques suivantes, qui permettent de calculer approximativement la viscosité et la conductivité électrique, à 1600° C, des laitiers Martin basiques de la prériode d'affinage :

$$\begin{aligned}\log \eta_{1600} = &- 0{,}0509\, x + 0{,}0178\, y - 0{,}0122\, z + \\ &- 0{,}0455\, r - 0{,}0165\, s - 0{,}0322\, t + \\ &+ 0{,}0201\, u - 23{,}20\, v - 1{,}17\, w + 1{,}88\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \varkappa_{1600} = &- 0{,}0562\, x - 0{,}145\, y - 0{,}753\, z + \\ &- 0{,}0540\, r + 0{,}340\, s - 3{,}05\, t - 0{,}130\, u + \\ &- 0{,}015\, v - 0{,}062\, w + 0{,}032\end{aligned}$$

où x, y, z, r, s, t, u, v, w représentent la teneur du latier en SiO_2, CaO, MnO, Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3, MgO, S et P_2O_5 (exprimée en %).

Ces formules empiriques s'appliquent aux laitiers dont la composition chimque est comprise entre les limites suivantes :

$SiO_2 = 18$ à 25% ; $CaO = 28$ à 40% ; $MnO = 9$ à 16% ;
$Al_2O_3 = 5$ à 11% ; $FeO = 7$ à 14% ; $Fe_2O_3 = 0{,}6$ à $3{,}5\%$;
$MgO = 8$ à 13% ; $S = 0{,}1$ à $0{,}3\%$ et $P_2O_5 = 1$ à 3%.

L'existence d'une relation entre la viscosité et la conductivité des laitiers permet de déterminer la viscosité à l'aide de la conductivité. Cette méthode peut être utilisée en vue d'un contrôle scientifique du laitier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la viscosité du laitier *b*, en fonction de la température et des additions de Al_2O_3.

Fig. 2. — Isothermes de la viscosité du laitier *b*, en fonction de la quantité des additions de Al_2O_3, SiO_2, CaO et MgO.

Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) du laitier *b*, en fonction de la température et des additions de Al_2O_3.

Fig. 4. — Isothermes de la conductivité électrique ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) du laitier *b*.

Fig. 5. — Variation de log η en fonction de log $\varkappa$ pour le laitier *b* à addition de Al_2O_3 et SiO_2.

Fig. 6. — Dispositif de mesure de la conductivité électrique du laitier fondu au four Martin.

BIBLIOGRAFIE

1. Traian Negrescu și Maria Bolgiu, *Puterea oxidantă a zgurilor elaborării oțelurilor.* Revista Universității „C. I. Parhon" și a politehnicii București, 1953, nr. 2, p. 87.
2. Tatsuo Matsukawa, *Revue de Métallurgie.* Extraits, 1936, t. XXXIII, p. 102.
3. F. Hartmann, *Stahl und Eisen,* 1934, t. IV, p. 564.
4. — *Archiv für das Eisenhüttenwessen,* 1936, vol. X, p. 42.
5. K. Endell ș. a., *Archiv für das Eisenhüttenwessen,* 1936, vol. X, p. 85.
6. M. P. Volarovici i O. I. Iaţunskaia, *Zavodskaia laboratoria,* 1950, nr. 7, p. 813.
7. Traian Negrescu, *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. Nota 1.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice și chimice, t. III, nr. 2—4, 1951, p. 385.
8. — *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. Nota. 3.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III. nr. 3—4, 1952, p. 271.
9. G. I. Leskovi D. S. Sevcenko, Zavodskaia laboratoria, 1956, nr. 14, p. 492.
10. O. A. Esin, *Electroliticeskaia priroda jidkih şlakov,* Sverdlovsk, 1946, p. 4—20.
11. A. S. Heiman i L. I. Rîbakova, Izv. Akad. Nauk SSSR, O.T.N., 1949, vol. XI, p. 1685.
12. W. A. Fischer, *Archiv für das Eisenhüttenwessen,* 1950, p. 217.
13. *** *Manualul inginerului chimist,* Ed. tehnică, București, vol. II, p. 1716.
14. O. A. Esin i P. V. Gheld, *Fiziceskaia himia pirometallurgiceskih protessov.* Moscova, 1954, partea a II-a, p. 250.
15. K. S. Evstropiev i N. A. Toropov, *Himia Kremnia i Fiziceskaia Hîmia Silikatov.* Moscova, 1950, p. 105.

STUDIUL UNOR MINEREURI DE FIER SĂRACE ȘI SILICIOASE DIN R.P.R.

DE

M. ISPAS

Aprecierea cantitativă asupra mersului proceselor de reducere din furnal rezultată atît din cercetările de laborator cît și de uzină, este insuficient de obiectivă; și pe de altă parte există contraziceri asupra modului în care s-ar putea interpreta cel mai bine aceste procese. În această situație se cere ca studierea acestor procese să fie continuată.

Literatura este foarte bogată în studii privind procesele de reducere. Aici trebuie subliniat aportul deosebit al oamenilor de știință sovietici, ceea ce s-a amintit și în alte lucrări [1].

Cu toate acestea, se pare că încă nu există date suficiente și exacte privind aprecierea obiectivă a gradului de reducere indirectă a minereurilor din agregate, fără să mai vorbim de reducerea directă care a fost studiată în mai mică măsură. Datele privind gradul de reducere a încărcăturii pe măsura coborîrii sale prin cuva furnalului sînt studiate în și mai mică măsură și deci și mai puțin cunoscute.

Datele lucrărilor de laborator privind procesele de reducere sînt numeroase, cu toate acestea ele nu îngăduiesc să se facă decît o apreciere calitativă asupra comportării acestor minereuri, în cuptoare.

Cu toate acestea ele au un rol excepțional de important [2] deoarece permit să se aprecieze și deci să se compare reductibilitatea unor minereuri în comparație cu altele, dînd posibilitatea de a lămuri influența diferiților factori ce intervin. În experiențele noastre ne-am condus de acest deziderat. Pentru acest scop ne-am servit de instalația [3] pentru urmărirea proceselor de reducere în timp, conducîndu-ne după principiul măsurării pierderii de greutate în unitatea de timp.

Există o deosebire foarte mare între procesele ce se desfășoară în furnale și cele ce se realizează în laborator, lucru ce implică o limitare a posibilităților de apreciere a datelor obținute în laborator.

Cauzele acestei deosebiri ar fi următoarele :

— Fixarea temperaturii procesului în condiții de laborator spre deosebire de procesele din furnal.

— Neuniformitatea încărcăturii între cele două forme de laborator și uzină.

— Deosebirile dintre gazele care acționează în instalațiile de laborator în care folosim gaze pure (CO, H_2, CH_4) sau o fază solidă cocs etc. și instalațiile uzinale în care există o combinație între cele de mai sus și în plus O_2, N_2 etc.

— Diferență evidentă între mărimea particulelor folosite în ambele cazuri.

— Posibilitatea fixării timpului de experimentare în condițiile de laborator.

— Deosebire în felul încălzirii încărcăturii în cele două situații semnalate.

Și seria de cauze nu se termină aici.

Cu toate acestea, aprecierile calitative rezultate în urma experimentărilor de laborator sînt determinante atunci cînd se trece la folosirea în practică a oricărui minereu.

Ținînd seama de cele de mai sus, s-a trecut la experimentarea unor minereuri încă neexploatate în industrie.

Ele se caracterizează printr-un conținut scăzut de fier și un procent ridicat de bioxid de siliciu.

S-au cercetat minereurile de tip *Moneasa* și *Palazu* în comparație cu minereul de tip *Ghelari* considerat ca etalon fiind cel mai ușor de redus din toate minereurile noastre indigene.

Compoziția medie a acestor minereuri (în %) este trecută în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Minereul	Fe	Mn	P	S	V	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	P.C.
Moneasa	22,70	8,14	0,27	0,12	0,025	urme	urme	23,95	16,54	13,9
Palazu	20,90	—	0,116	0,10	—	3,65	4,70	49,8	4,48	2,87
Ghelari	33,49	2,22	0,062	0,034	—	3,19	6,37	9,71	0,39	—

Minereurile de mai sus au fost studiate în condiții asemănătoare. Figura 1*a* și 1*b* reprezintă minereul etalon *Ghelari.*

În funcție de aceste curbe, va trebui să considerăm și curbele obținute la reducerea minereurilor *Moneasa* și *Palazu.*

Numeroase lucrări [2] s-au preocupat în de aproape să lămurească caracterul autocatalitic al minereurilor și în special al minereurilor de fier.

Redăm mai jos un aspect al acestui caracter, privind o serie de curbe de reducere a unor minereuri şi aglomerate studiate (fig.2).

I.A.Soldatkin, în lucrările sale, a constatat că aspectul autocatalitic al reacţiei de reducere se manifestă şi pentru minereurile de mangan. El a redus manganul din Mn_3O_4 cu hidrogen.

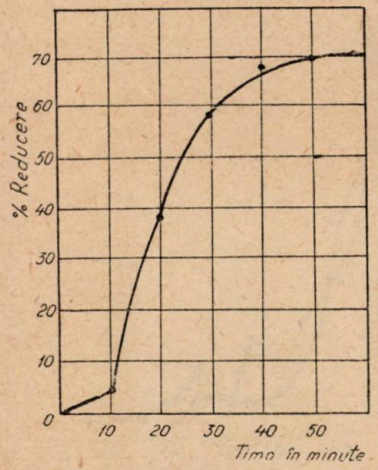


Fig. 1 *a*. — Mersul curbei de reducere a minereului *Ghelari*; temperatura 850 °C, granulaţia = 5 mm, V_{H_2} =0,3 l/min.

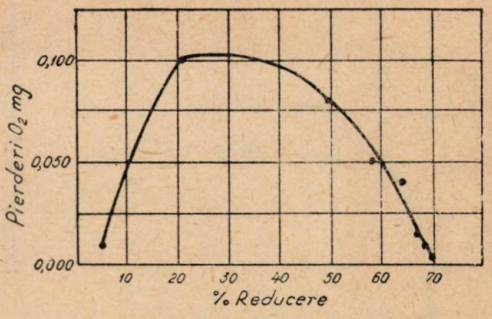


Fig. 1 *b*. — Acelaşi minereu prezentat sub aspectul cantităţilor de O_2 în grame eliminate în unitatea de timp.

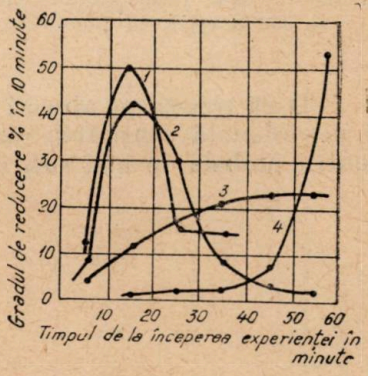


Fig. 2. — Variaţia vitezei de reducere a minereului de fier în timp. *1* — minereu de fier; *2* — minereu bogat în fier din regiunea Krivoirog; *3* — martită; *4* — aglomerat din minereul [1].

Modul de desfăşurare a experienţelor în lucrarea prezentă a fost asemănător cu cel adoptat într-o lucrare anterioară [3].

Minereul Moneasa

Acest minereu are un conţinut apreciabil de mangan. Forma în care poate fi găsit manganul în minereul de fier a fost semnalată în diferite manuale şi reviste de specialitate [2].

Este dificil a se identifica momentul în care începe reducerea celor doi oxizi metalici (fier şi mangan) şi disocierea termică ce se produce o dată cu aceasta, ştiut fiind că MnO_2, începe să se disocieze în atmosferă la temperatura de 550°C, fiind cel mai puţin stabil dintre oxizii de mangan.

Redăm în figurile 3*a* şi 4*a* alura curbelor de reducere a minereului considerat, la temperatura, granulaţia şi debitul de gaz indicate la fiecare figură.

Cum era şi de aşteptat, la temperatura de 850°C procesul de reducere se desfăşoară mai intens şi mai repede.

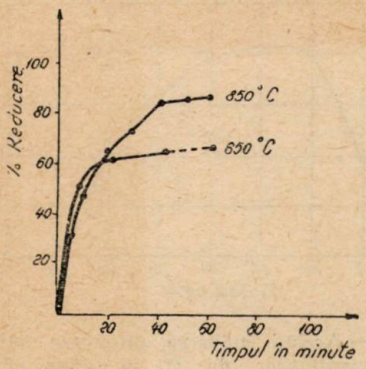


Fig. 3 *a* — Minereul *Moneasa*; granulaţia = 5 mm, temperatura = 650 şi 850 °C, V_{H_2} = 0,3 l/min.

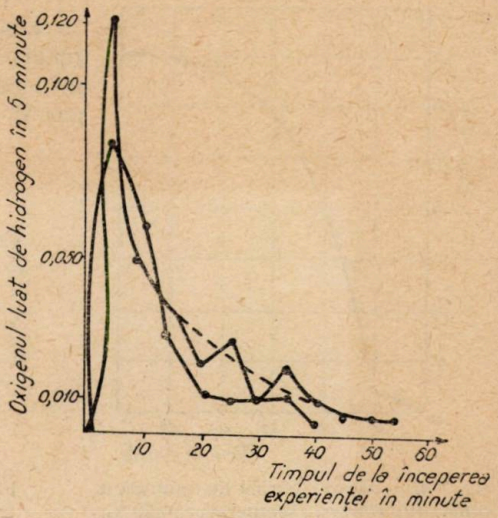


Fig. 3 *b*. — Minereul *Moneasa* prezentat pentru cele două temperaturi 650 şi 850 °C avînd pe ordonată cantitatea de O_2 eliminat în unitatea de timp.

Dacă trecem pe abscisă timpul în minute de la începerea experienţei şi pe ordonată cantitatea corespunzătoare de oxigen în mg vom obţine pentru probele de mai sus, figurile 3*b* şi 4*b*.

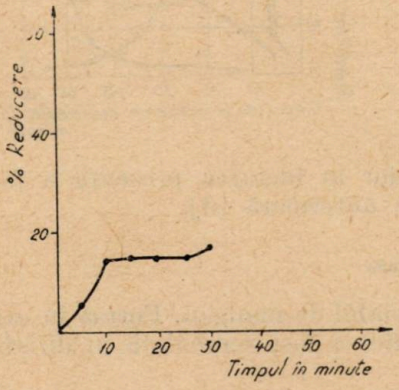


Fig. 4 *a*. — Minereul *Moneasa*; granulaţia = 3 mm, temperatura = 850 °C; V_{CH_4} = 0,3 l/min.

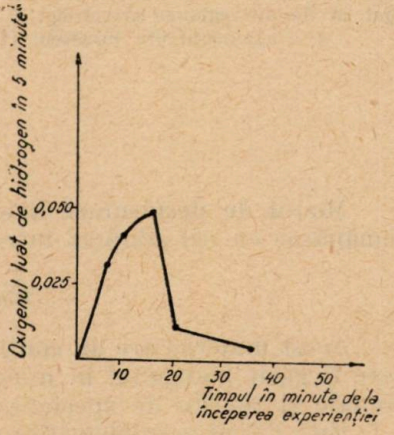


Fig. 4 *b*. — Acelaşi cu menţiunea de pe coordonate.

Neregularitățile în mersul ramurilor descendente ale curbelor le considerăm ca fiind cauzate de fenomenele de difuziune, de barierele ivite în contactul dintre reducători și produșii reducerii cu oxidul minereului respectiv.

Un rezultat cu totul neașteptat am obținut folosind ca agent reducător metanul.

Cu toate că temperatura de lucru a fost 850°C gradul de reducere obținut este foarte scăzut.

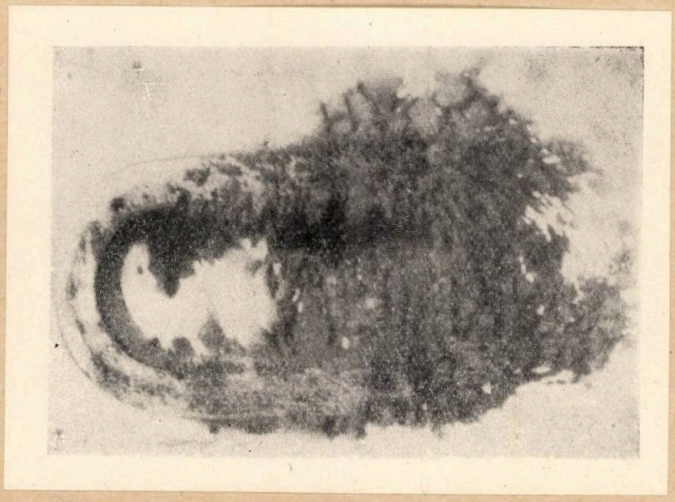


Fig. 5. — Fotografia minereului *Moneasa* magnetizat.

De altfel pe figura 4*a* și 4*b* se observă că gradul de reducere este cu totul nesatisfăcător.

Cauzele unui grad atît de scăzut de reducere ar putea fi explicate prin următoarele considerații :

— drumul scurt în parcurgerea gazului metan pînă la contactul cu minereul experimentat ;

— timpul insuficient pentru descompunerea metanului în C și H_2 ;

— infiltrația O_2 prin porii tubului refractar în care se găsește minereul și în care se produce reacția.

Minereul *Moneasa* are proprietatea ca în jurul temperaturii de 750 — 800°C suferind un proces de prăjire, după răcire să se magnetizeze. S-a observat că aproape 90 % din cantitatea supusă prăjirii s-a magnetizat.

Un magnet manual apropiat de minereul prăjit a atras așa cum se vede din figura 5 aproape toată cantitatea de minereu.

Pentru separare s-a folosit prelucrarea materialului în fază lichidă, limitîndu-ne însă la procesul reducerii în sine, nu vom dezvolta aci această parte.

Minereul Palazu

Atît ca aspect fizic cît şi ca mod de comportare în procesul reducerii, acest minereu se deosebeşte mult faţă de minereul *Moneasa*.

Minereul *Palazu* este foarte silicios. Timpul necesar reducerii sale este mult mai îndelungat.

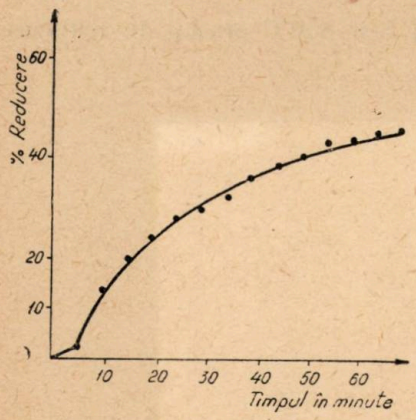


Fig. 6 *a*. — Minereul *Palazu*; granulaţia = 5 mm, temperatura = 850 °C; V_{H_2} = 0,3 l/min.

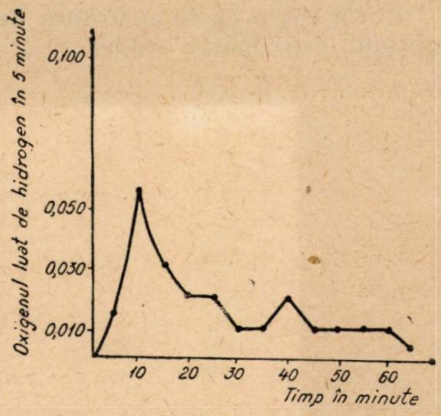


Fig. 6 *b*. — Acelaşi minereu avînd pe ordonată cantitatea de O_2 eliminat în unitatea de timp.

Fig. 6*a* şi 6*b* prezintă gradul de reducere şi forma în care se desfăşoară în timp reducerea acestui minereu.

Se observă că după 70 de minute s-a redus abia 45%.

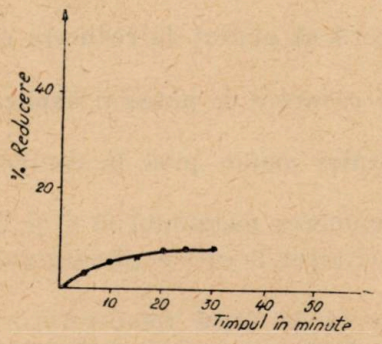


Fig. 7 *a*. — Minereul *Palazu*; granulaţia = 3 mm, temperatura = 850 °C; V_{CH_4} 0,3 l/min.

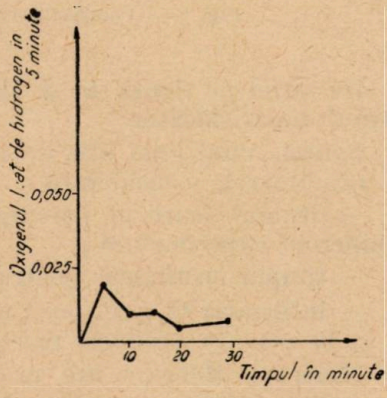


Fig. 7 *b*. — Acelaşi avînd pe ordonată cantitatea de O_2 eliminat în unitatea de timp.

În comparaţie cu minereul considerat etalon se poate constata şi aprecia calitatea minereului *Palazu*.

Cu toate acestea, după gradul de reducere, considerăm că după o preparare adecvată a minereului, el ar putea prezenta un aspect îmbunătăţit.

În ceea ce priveşte reducerea în atmosferă de metan, gradul reducerii este de asemenea mult mai mic decît în cazul minereului *Moneasa*.

Redăm spre ilustrare figura *7a* şi *7b*, reprezentînd alura curbelor de reducere în atmosferă de gaz metan.

Şi în acest din urmă caz considerăm că observaţiile făcute pentru *Moneasa* sînt valabile. În plus credem că compactitatea minereului *Palazu* influenţează în mod deosebit.

Studiul rămîne în continuare.

INTERPRETĂRI ŞI CONCLUZII

Analizele chimice arată că minereurile de fier sînt sărace în fier şi bogate în siliciu.

Din cauza structurii lor şi aspectului lor fizic ele nu pot fi supuse în mod rentabil în starea actuală procesului siderurgic.

Deşi minereul *Moneasa* prezintă o bună reductibilitate, are un conţinut ridicat de umiditate, o rezistenţă foarte mică la sfărîmare şi un conţinut ridicat de Al_2O_3.

În procesul reducerii în atmosferă de hidrogen, minereul *Moneasa* dă rezultate satisfăcătoare.

Gazul metan folosit în acţiunea de reducere a minereului dat, în condiţiile noastre de lucru nu a dat rezultatele aşteptate.

După răcirea de la 750 — 800°C, minereul din probele experimentate s-a magnetizat aproape în întregime.

În ceea ce priveşte minereul *Palazu* reducerea sa mai scăzută faţă de *Moneasa* şi mai ales de etalon o considerăm din cauza compactităţii sale, a cantităţii mari de SiO_2 din masa sa şi probabil a formei în care aceasta se găseşte cu oxidul de fier respectiv.

Pentru aceste minereuri considerăm că este necesar să se facă o analiză mineralogică, în scopul de a lămuri în anumită măsură cauzele variaţiei reductibilităţii.

ИССЛЕДОВАНИЕ РУД С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая статья представляет результаты опытов, относящихся к восстановительному действию водорода и метана на руды, бедные железом и с высоким содержанием кремния из районов Моняса и Палазу, по сравнению с другой железной рудой из района Гелари, принимаемой в качестве эталона.

Кривые, полученные на основании опытов, проведенных в тех же условиях температуры, скорости газа восстановителя и грануляции, показывают значительно более высокую степень восстановления для руды Моняса, чем для руды Палазу.

Применение метана в качестве агента восстановителя не дало в данных экспериментальных условиях, ожидаемых результатов, которые при других условиях и для других руд были удовлетворительными.

Рабочая температура равнялась 650 и 850°.

Скорость газа 0,3 л/мин.

Грануляция около 5 мм.

Несмотря на неудовлетворительный результат, полученный при испытаниях с рудой Палазу, автор рекомендует продолжить исследования, касающиеся этой руды, путем изменения использованной технологии.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1 *a*. — Кривая восстановления руды Гелари; температура 850°; грануляция — 5 мм; V_{H_2}=0,3 л/мин.

Рис. 1 *b*. — Та же руда; кривая восстановления представлена в виде количества O_2 в г, удаленных в единицу времени.

Рис. 2. — Зависимость скорости восстановления железной руды от времени. 1 — железная руда; 2 — богатая железная руда из Кривого Рога; 3 — мартит; 4 — агломерат руды [1].

Рис. 3 *a*. — Руда Моняса; грануляция — 5 мм; температура — 650 и 850°; V_{H_2}=0,3 л/мин.

Рис. 3 *b*. — Руда Моняса; кривые восстановления представляют зависимость от температуры количеств O_2, удаленных в единицу времени.

Рис. 4 *a*. — Руда Моняса; грануляция — 3 мм; температура 850°; V_{CH_4}=0,3 л/мин.

Рис. 4 *b*. — То же. Кинетика восстановления руды Моняса метаном.

Рис. 5. — Фотография магнетизированной руды Моняса.

Рис. 6 *a*. — Руда Палазу; грануляция — 5 мм; температура — 850°; V_{H_2}=0,3 л/мин.

Рис. 6 *b*. — Кинетика восстановления руды Моняса водородом.

Рис. 7 *a*. — Руда Палазу; грануляция — 3 мм; температура — 850°; V_{CH_4}=0,3 л/мин.

Рис. 7 *b*. — Кинетика восстановления руды Палазу метаном.

ÉTUDE DE QUELQUES MINERAIS DE FER PAUVRES ET SILICEUX DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

(RÉSUMÉ)

L'article présente les resultats obtenus par suite d'une série d'essais en vue d'étudier l'influence des gaz réducteurs : hydrogène et méthane, sur quelques minerais de fer, pauvres et siliceux, des régions de *Moneasa* et *Palazu*. Ces essais ont été conduits en considérant comme étalon un minerai de fer de *Ghelari*, auquel les deux autres ont été comparés.

Les courbes obtenues par suite des expériences, effectuées dans les mêmes conditions de température, de débit de gaz réducteur et de granulation, témoignent d'un degré de réduction beaucoup plus marqué pour le minerai de *Moneasa* que pour celui de *Palazu*.

Dans les conditions dans lesquelles ces expériences ont été effectuées, l'emploi du méthane comme agent réducteur n'a pas donné les résultats escomptés, résultats qui, dans d'autres circonstances et avec d'autres minerais, ont été assez prometteurs.

La température de travail a été de 650 et 850°C.

Le débit du gaz, 0,3 l/min.

La granulation, environ 5 mm.

Malgré les résultats non satisfaisants obtenus avec le minerai de *Palazu*, l'auteur recommande d'en continuer l'étude, mais en variant les paramètres utilisés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1 *a*. — Tracé de la courbe de réduction du minerai de *Ghelari* : température 850 °C ; granulation 5 mm, $V_{H_2} = 0,3$ l/min.

Fig. 1 *b*. — Même minerai présenté sous l'aspect des quantités de O_2, en grammes, éliminées par unité de temps.

Fig. 2. — Variation de la vitesse de réduction du minerai de fer avec le temps. *1* = minerai de fer ; *2* = minerai riche en fer de la région de Krivoïrog ; *3* = martite ; *4* = aggloméré du minerai [1].

Fig. 3 *a*. — Minerai de *Moneasa* : granulation 5 mm, température 650 et 850 °C, $V_{H_2} = 0,3$ l/min.

Fig. 3 *b*. — Minerai de *Moneasa* présenté pour les deux températures, de 650 et 850 °C ; l'ordonnée exprime la quantité de O_2 éliminée par unité de temps.

Fig. 4 *a*. — Minerai de *Moneasa* : granulation 3 mm, température 850 °C, $V_{CH_4} = 0,3$ l/min.

Fig. 4 *b*. — Le même avec mention sur les coordonnées.

Fig. 5. — Photographie du minerai de *Moneasa* aimanté.

Fig. 6 *a*. — Minerai de *Palazu* : granulation 5 mm, température 850 °C ; $V_{H_2} = 0,3$ l/min.

Fig. 6 *b*. — Même minerai ; l'ordonnée exprime la quantité de O_2 éliminée par unité de temps.

Fig. 7 *a*. — Minerai de *Palazu* : granulation 3 mm, température 850 °C ; $V_{CH_4} = 0,3$ l/min.

Fig. 7 *b*. — Même minerai ; l'ordonnée exprime la quantité de O_2 éliminée par unité de temps.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ispas, *Studiul reducerii minereurilor de fier siderite și limonite din R.P.R.* Studii și cercetări de metalurgie, t. I, nr. 1, 1956.
2. P. G. I. Ciufarovi E. P. Tatievskaia, *Mehanism i kinetika vostanovlenia okislov metalov fizico-himiceskie osnovî domenovo proțesa.* Akad. Nauk SSSR, Uralski Filial, Sverdlovsk, Metallurghizdat, 1956.
3. M. Ispas, *Instalația pentru reducerea minereurilor de fier și aglomeratelor.* Metalurgia, nr. 4—5, 1956, p. 57.

FOLOSIREA FONTEI CU GRAFIT NODULAR ÎN CONSTRUCȚIA MAȘINILOR AGRICOLE*)

DE

CL. ȘTEFĂNESCU, V. VINEȘ și L. SOFRONI

Piesele turnate pentru mașini agricole se caracterizează printr-o complexitate de configurații, avînd grosimi de pereți de la 3 la 45 mm.

Aceste piese sînt în general foarte solicitate la eforturi statice și dinamice, în condiții de exploatare dure.

În industria constructoare de mașini agricole, unul dintre obiectivele de bază este micșorarea greutății mașinilor, ceea ce nu se poate face în general decît prin creșterea proprietăților mecanice ale materialelor folosite.

Oțelul turnat are aplicații reduse în executarea pieselor de mașini agricole din cauza fluidității scăzute, a prețului de cost mai ridicat și mai ales a instalațiilor complicate și complexe necesare pentru fabricarea lui.

Marea majoritate a pieselor se execută din fontă cenușie și fontă maleabilă, aceasta din urmă avînd un cîmp limitat de folosire în funcție de grosimea pereților (max 40 mm), dimensiunile și configurația pieselor (sensibilitate mare față de tensiunile de turnare) și rezistență la uzură foarte scăzută.

Este deci evident că prin înlocuirea unei serii întregi de repere din fontă cenușie cu fontă cu grafit nodular, avînd o rezistență de rupere la întindere de circa două ori mai mare, este posibilă o sensibilă economie de metal, urmată de o substanțială reducere a greutății mașinilor agricole.

Concomitent, unele repere solicitate în același timp la uzură și la șoc, turnate în prezent din fontă maleabilă se vor putea turna din fontă cu grafit nodular, ceea ce va conduce, pe de o parte, la reducerea greutății pieselor, iar pe de altă parte, la scăderea importantă a nevoilor de piese de schimb.

Pornind de la aceste premise s-a pus problema studierii posibilităților de fabricație a pieselor turnate din fontă cu grafit nodular, în condițiile uzinei „Semănătoarea".

Literatura străină nu prezintă lucrări complete și amănunțite asupra utilizării acestui material în construcții de mașini agricole.

*) Incercările s-au efectuat cu participarea sectoarelor de turnătorie și metalurgie ale uzinii „Semănătoare".

METODA DE CERCETARE

Cercetările făcute în scopul turnării pieselor de mașini agricole din fontă cu grafit nodular au fost împărțite în două etape principale :

a) *Modificarea cu magneziu a fontei direct în oale mici de turnare.*

b) *Modificarea cu magneziu a fontei în antecreuzetul cubiloului, special amenajat în acest scop.*

În prima etapă s-a studiat în ce măsură fonta indigenă se pretează procesului de nodulizare, dozarea cantității minime de magneziu necesară nodulizării pentru cazurile cînd acesta este introdus în fontă sub formă de prealiaj, amestec mecanic sau magneziu metalic și stabilirea prealabilă a regimului de tratament termic.

În a doua etapă, pe baza rezultatelor obținute, s-a trecut la modificarea cu Mg a unor cantități mai mari de fontă în antecreuzetul cubiloului, în condiții semiindustriale.

Aprecierea efectului modificării s-a făcut pe baza casurii probelor pană. Încercările mecanice s-au efectuat pe epruvete prelevate din partea de jos, sănătoasă, a probelor pană (grosimea în partea de jos — 20 mm, în partea de sus — 60 mm, înălțimea — 120 mm, iar lungimea — 200 mm) precum și pe epruvete de tip fontă maleabilă (STAS-569—49), brut turnate, care redau mai bine proprietățile mecanice ale pieselor turnate, decît epruvetele prelevate din proba pană.

După structura fontei turnate (albă sau cenușie) probele au suferit un tratament termic corespunzător. În cazul fontelor cu grafit nodular cu structură albă, epruvetele s-au supus încercărilor mecanice numai după recoacere ; cele fără cementită liberă (cenușii) au fost supuse încercărilor mecanice atît înainte cît și după tratament termic. Tratamentul termic a urmărit în toate cazurile obținerea unei structuri feritice.

Încercările mecanice și analizele chimice s-au făcut la uzina „Semănătoarea" în următoarele condiții :

— tracțiunea, la o mașină de tracțiune de 5—15—30 t, pe epruvete de tip Fm și prelevate din pană și prelucrate la dimensiunile epruvetelor de tip Fm ($\varnothing = 16$ mm ; $l_0 = 50$ mm) ;

— duritatea — la un aparat VEB cu bilă de 2,5 mm diametru și sarcină de 187,5 kg pe probele lustruite și la un aparat Brinell cu bilă de 10 mm și sarcină de 3000 kg pe probe polizate fin ;

— reziliența — la un ciocan Scharpy, pînă la 10 kg pe probe cu secțiunea de 10 × 10 mm, necrestate ;

— analiza chimică pentru determinarea elementelor curente (C, Si,Mn, P, S) s-a făcut conform STAS. Analiza Mg în fontă s-a făcut spectrografic la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. ;

— analiza metalografică s-a executat la un banc metalografic ZEISS - Jena atît în stare recoaptă cît și după recoacere. Fotografiile s-au executat în general la mărirea 100 ;

— probele Baumann au fost executate conform STAS.

1. Încercări și rezultate obținute în etapa I

Fonta s-a topit într-un cubilou cu diametrul de 600 mm și productivitate de 2,5 t/oră și într-unul de diametrul de 800 mm și productivitate de 3 t/oră, în condiții obișnuite de topire.

Fonta folosită în încărcăturile destinate tratării cu Mg a fost fonta Vlăhița (3,10—3,90% C, 1,4—2,7% Si, 0,4—0,6% Mn, 0,12—0,20% P, 0,014—0,09% S) și fonta Călan (3,5—3,8% C, 1,7—2,6% Si, 0,7—0,9% Mn, 0,15—0,20% P, 0,012—0,09% S).

După cum se vede, diferența dintre aceste două fonte constă într-un conținut mai scăzut de Mn și P în cazul fontei Vlăhița.

În cazul cînd s-a modificat fonta lichidă avînd la bază fonta Călan, încărcătura a fost cea curentă și anume: fonta nouă Călan 25%, fontă veche (deșeuri din fabricație) 65%; deșeuri de oțel 10%; ferosiliciu 0,5%; feromangan 0,8%, fonta rezultată avînd compoziția chimică cuprinsă în limitele: 3,2—3,4% C, 2,3—2,6% Si, 1,1—1,3% Mn, 0,16—0,18% P, 0,08—0,09% S.

În cazul cînd s-a lucrat cu fontă Vlăhița, s-au făcut încărcături speciale cu 80% fontă nouă Vlăhița și 20% fier vechi.

Fonta necesară experimentării s-a luat după ce s-a evacuat în prealabil circa 500 kg fontă, pentru ca temperatura ei să fie suficient de ridicată.

Capacitatea oalelor în care s-a făcut modificarea a fost de circa 50 kg fontă, iar magneziul, sub formă de amestec mecanic, prealiaj sau magneziu pur, s-a introdus cu ajutorul unor clopote, de o mărime astfel aleasă încît să cuprindă întreaga cantitate de modificator. Clopotul s-a introdus în fontă cu ajutorul unei tije metalice care a permis manevrarea lui de la o distanță de circa 2 m.

Reacția magneziului s-a considerat terminată cînd a încetat efectul luminos.

Din încercările făcute și ale căror rezultate sînt arătate mai jos rezultă că atît fonta Vlăhița cît și fonta Călan se pretează procesului de nodulizare, totuși în ultimul caz rezultatele sînt inferioare. Acestea se datoresc în mare măsură conținutului mare de mangan al fontelor, fapt care influențează în special proprietățile plastice.

Introducerea magneziului în fontă s-a făcut în trei moduri și anume: *a*) sub formă de magneziu metalic bloc; *b*) sub formă de amestec mecanic de strunjitură de magneziu și ferosiliciu cu 75% Si sfărîmat la dimensiunea de 4—10 mm; *c*) sub formă de prealiaj de Fe-Si-Mg cu circa 10% Mg.

Încercările cu magneziu metalic în cantitate de 0,4; 0,7 și 1,09% Mg din greutatea fontei lichide, s-au făcut cu fontă Călan. Temperatura fontei înainte de tratare a fost de 1 300°C, iar după tratare —1 200°C.

Rezultatele încercărilor arată că la introducerea magneziului metalic gradul de asimilare a acestuia de către fontă nu depășește 15% (tabloul nr. 1).

Încercările cu amestec mecanic (10,7 și 19,4% Mg), au arătat că prin folosirea amestecului mecanic se asigură o reacție liniștită, deci o evaporare mai treptată a magneziului, fapt care asigură pe lîngă como-

ditate în lucru și un grad mai mare de asimilare a magneziului de către fontă, comparabil cu cel din cazul prealiajului.

Cantitatea minimă de magneziu necesar nodulizării depinde de concentrația magneziului în amestecul mecanic și anume: gradul de

Tabloul nr. 1

% Mg introdus în fontă	Timpul de reacție	Cum a decurs reacția	% Mg remanent	Grade de asimilare al Mg	Forma grafitului
0,4	50	relativ liniștit	0,061	15	nodulară
0,7	60	violent	0,040	6	„
1,09	50	„	0,132	12	„

asimilare al magneziului crește cu cît concentrația magneziului în amestecul mecanic scade. Din tabloul nr. 2 se vede că la 0,3% Mg concentrația sa în amestecul mecanic trebuie să fie scăzută. Pentru o concentrație de 20% Mg în amestecul mecanic, raportul dintre magneziu și fontă trebuie să fie de minimum 0,4%.

Tabloul nr. 2

% Mg		Grad de asimilare %
în raport cu fonta	în amestecul mecanic	
0,3	10,7	19—33
0,3	19,7	foarte mic, grafit lamelar
0,4	13,8	15
0,4	18,6	10—19
0,6	10	foarte mic, grafit lamelar
0,6	19,7—25,5	10—28

Ferosiliciul introdus o dată cu magneziul are rol și de modificator grafitizant. Nu s-a observat nici o diferență sensibilă de structură la probele turnate cu și fără adaos ulterior de ferosiliciu.

Pierderea de căldură în timpul modificării este însemnată deoarece aportul de material este mare (2—3%). De aceea în toate cazurile temperatura la turnare a fost scăzută, în jurul lui 1200°C, cu toate că inițial a avut circa 1400°C.

Reacția de evaporare a magneziului începe imediat după introducerea clopotelor în fontă și numai în cazul că materialul a fost tasat, reacția a început cu întîrziere.

Nu s-a aplicat o preîncălzire a clopotelor deoarece strunjitura de magneziu are o tendință foarte pronunțată de a se aprinde.

Introducerea magneziului sub formă de amestec mecanic nu poate constitui o metodă industrială din cauză că strunjitura de magneziu nu constituie un deșeu curent, ci trebuie produsă anume în acest scop.

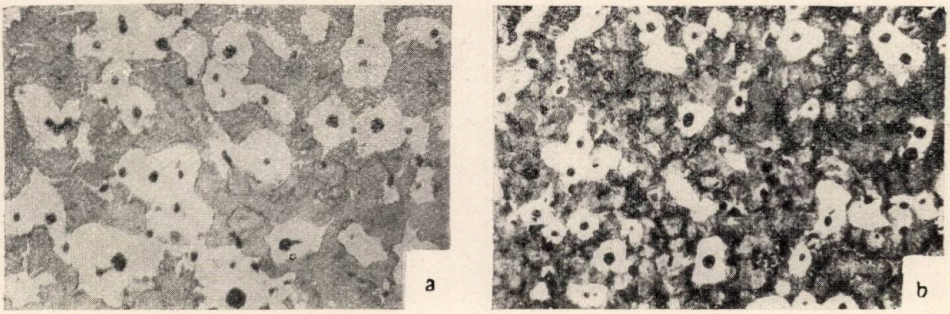


Fig. 1. — *a*) Structura epruvetei prelevate din proba pană ; *b*) structura probei $F_m \times 100$.

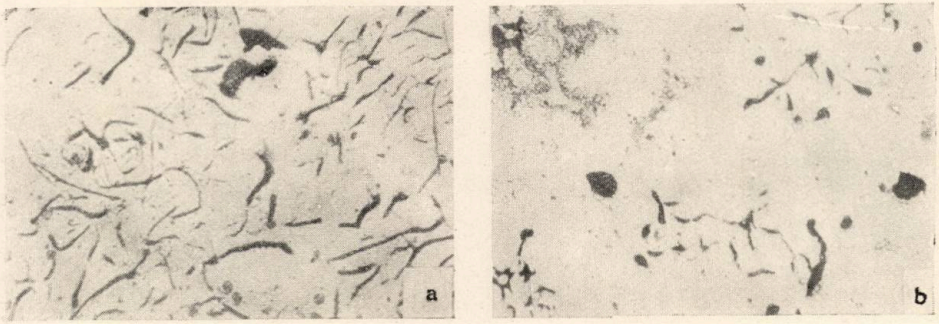


Fig. 2. — *a*) Grafit lamelar ; *b*) grafit parţial nodulizat în fontele cu magneziu insuficient, × 100.

Totuși, din cauza greutăților întîmpinate la prepararea prealiajului, majoritatea încercărilor în oale mici de turnare au fost executate prin această metodă, deoarece s-a presupus (fapt confirmat ulterior) că între caracteristicile amestecului mecanic și ale prealiajului nu sînt deosebiri esențiale.

Încercările prin introducerea magneziului sub formă de prealiaj au fost făcute cu fontă Călan. Prealiajul folosit a avut circa 9% Mg și circa 55% Si și a fost preparat prin topirea ferosiliciului într-un cuptor electric cu arc și turnarea acestuia într-o oală care conținea deșeuri de electron. S-au preparat în acest mod două șarje de cîte 120 kg fiecare. Pierderea în magneziu la elaborarea prealiajului a fost de circa 10%.

Din încercările efectuate prin introducerea în fontă a 0,30, 0,45 și 0,60% Mg, se pot deduce următoarele (tabloul nr. 3): reacția de inoculare a magneziului decurge liniștit și uniform, iar durata ei a fost de circa 60 s; cantitatea de 0,3% Mg — a fost suficientă pentru nodulizarea grafitului, iar gradul de asimilare al magneziului a fost de 19—21%; spre deosebire de folosirea amestecului mecanic, reacția a pornit cu întîrziere, abia după 60 s de la introducerea clopotului în fontă; în cazul folosirii prealiajului este necesară o preîncălzire a acestuia la temperatură cît mai ridicată (la 400—600°C), deoarece se poate evita o răcire prea mare a fontei, fără ca prin aceasta să se piardă magneziu. În experiențele noastre, din cauza condițiilor locale de lucru, nu a fost posibilă preîncălzirea clopotelor cu prealiaj decît pînă la 300—400°C; scăderea de temperatură datorită modificării a fost de circa 150°C, fonta atingînd la turnare circa 1200°C.

Tabloul nr. 3

% Mg		Timpul		Cum a decurs reacția	% Mg	Grad de asimilare al Mg	Forma grafitului
în raport cu fonta	în prealiaj	pînă la începutul reacției	de reacție				
0,3	9	60	60	liniștit	0,058	19	nodular
0,45	9	60	—	„	—	—	lamelar
0,6	9	60	60	„	0,124	21	nodular

În cazul modificării fontei cu magneziu, conținutul de carbon scade cu 7—27%. Variația conținutului de siliciu, de mangan și fosfor este neînsemnată.

În cazul inoculării cu amestec mecanic sau cu prealiaj pe lîngă scăderea conținutului de carbon se observă ridicarea însemnată a conținutului de siliciu. Conținutul în mangan și fosfor rămîn practic neschimbate. Variațiile care se pot totuși observa se datoresc în general faptului că analiza chimică a fontei inițiale s-a considerat aceeași pentru turnările efectuate în aceeași zi.

Prin tratarea fontei cu magneziu, în toate cazurile, conținutul de sulf scade sub 0,02%. Conținutul de sulf mai ridicat al unora dintre probe se datorește faptului că strunjitura pentru analiza chimică respectivă a

fost luată dintr-o regiune care conținea incluziuni de sulfuri de magneziu, care, din cauza temperaturilor scăzute la turnarea fontei, nu s-au putut decanta. Probele Baumann au ilustrat acest lucru.

În privința compoziției chimice a fontelor se remarcă o variație în limite foarte largi a conținutului în elementele Si, Mn pentru diferi-

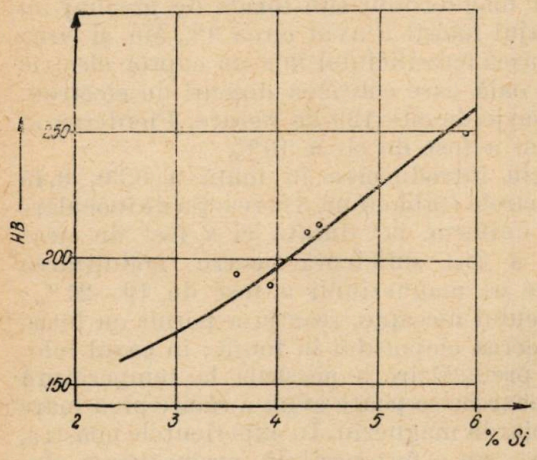


Fig. 3. — Influența siliciului asupra durității fontei feritice cu grafit nodular.

Tabloul nr. 4

Proba nr.	Si %	Mn %	Structura	H_B
9	2,54	0,63	feritică	160
15	3,66	0,30	„	195
11	3,94	0,56	„	190
12	4,33	0,59	„	210
13	4,38	0,73	„	213
6	5,87	1,19	„	270

tele turnări. Astfel, conținutul de siliciu variază între 2,15 și 5%, cel de mangan între 0,3 și 1,4%, iar cel de fosfor variază puțin între 0,15 și 0,2%.

Această variație a compoziției chimice a influențat în mare măsură structura fontei brute, tratamentul termic necesar pentru obținerea structurii feritice, precum și rezultatele încercărilor mecanice înainte și după tratament termic.

Tratamentul termic în vederea obținerii structurii feritice s-a făcut după cum urmează : pentru fontele, care conțineau cementită liberă în structură, s-a făcut o încălzire la 950°C cu menținerea de 2—4 ore, apoi o răcire o dată cu cuptorul pînă la 750—850°C (în funcție de procentul de siliciu) cu menținerea de 2—3 ore la această temperatură, apoi răcire lentă pînă la cel puțin 650°C, urmată de răcirea la aer ; pentru fontele cu structură de turnare perlito-feritică tratamentul termic s-a făcut numai la a doua treaptă de temperatură. După recoacere structura a fost feritică.

Nodulele de grafit și structura, în general, sînt cu atît mai fine, cu cît grosimea piesei este mai mică (fig. 1, *a* și *b*).

În cazul că magneziul remanent a fost la limita inferioară, în proba pană a apărut grafit lamelar pe cînd în proba luată din epruveta tip Fm, pe lîngă grafitul lamelar au mai apărut și nodule de grafit (fig. 2, *a* și *b*).

Duritatea în stare turnată este influențată de analiza chimică și de structură. În stare recoaptă influența compoziției chimice se manifestă în mare măsură, structura epruvetelor fiind în general feritică. Duritatea feritei este foarte mult influențată de conținutul de siliciu și anume crește cu cît procentul de siliciu este mai ridicat (tabloul nr. 4, fig. 3).

Rezistența la rupere la tracțiune. Din tabloul nr. 5 se vede că rezistențele epruvetelor de tip Fm au fost mai mici, decît ale epruvetelor prele-

vate din pană. Acest lucru este pe deplin justificat de prezența petelor negre în cantitate mare în epruvetele de tip Fm, așa cum se va arăta mai jos. Asupra valorilor rezistențelor se pot face următoarele observații: prezența cementitei libere în structură scade în mod simțitor rezistența, atît înainte de recoacere, cît și după recoacere. Chiar și pentru probele cu cantități mici de cementită rămasă nedescompusă, rezistența a fost scăzută în cazul cînd prin recoacere aceasta nu s-a globulizat (proba 3); în cazul probelor cu un conținut ridicat de siliciu, care în stare turnată au structura ferito-perlitică, tratamentul termic nu are o influență sensibilă asupra rezistenței la tracțiune (probele 11—13 etc). În cazul probelor perlitice, prin tratament termic rezistența scade, iar în cazul probelor care în stare brut turnată au structură de fontă albă, tratamentul termic mărește rezistența la tracțiune (probele 1, 3, 7, 9 și 10).

Tabloul nr. 5

Proba nr.	Analiza chimică, %						Caracteristici mecanice							
							În stare turnată				În stare recoaptă			
							σ_r kgf/mm²		δ, %		σ_r kgf/mm²		δ, %	
	C	Si	Mn	P	S	Mg	P	Fm	P	Fm	P	Fm	P	Fm
	Fonta Călan folosită în încărcătură. Tratarea cu prealiaj													
1	2,80	2,15	0,11	0,20	0,003	0,132	—	—	—	—	53	—	3	—
2	3,08	2,30	1,23	0,18	0,006	0,040	—	—	—	—	44	—	1,5	—
3	2,65	4,56	1,33	0,18	0,011	0,058	37	—	0	—	40	—	1,5	—
	Fonta Vlăhița folosită în încărcătură. Tratarea cu amestec													
30	2,92	3,10	0,32	0,13	0,007	0,078	61	52	1,0	0,8	53,5	45	2,4	1,4
31	3,18	3,45	0,57	0,12	0,017	0,059	46,6	31	0,6	0,7	49	48	3,0	1,3
16	2,71	3,66	0,30	0,15	0,008	0,20	59	59	5,7	2,0	62	56	7,7	1,2
11	2,98	3,94	0,56	0,19	—	0,06	55	51	2,5	2,2	56	49	11	3
7	2,74	4,23	0,28	0,16	0,016	0,057	57	50	1,8	1,0	65	54	5,2	0,7
29	2,96	4,07	0,32	0,15	0,024	0,006	56	46	1,0	1,0	65,3	49	5,8	0,7
14	2,74	4,23	0,28	0,16	0,016	0,057	57	50	1,8	1,0	65	54	5,2	0,7
12	3,17	4,33	0,59	0,18	—	0,17	61	54	5,7	2,1	62	57	8,8	2,1
13	2,85	4,38	0,73	0,20	0,004	0,06	58	49	1,1	1,4	62,5	55	5,4	1,6

O dată cu creșterea conținutului de siliciu se observă o creștere a rezistenței la tracțiune a epruvetelor în stare recoaptă. Variația oarecum dezordonată a rezultatelor se datorește în bună parte prezenței petelor negre (fig. 4).

Rezistențele au fost în general mai bune pentru încercările la care s-a folosit fonta Vlăhița decît pentru cele făcute pe bază de fontă Călan.

Alungirea, ca și rezistența la tracțiune este diferită la epruvetele de tip Fm față de cele cu suprafața prelucrată, din cauza petelor negre care apar în primul caz. Observațiile ce se pot face asupra alungirii pe baza tabloului nr. 5 sînt: în stare turnată, alungirile au atins maximum 6% chiar în structurile în care predomină ferita (probele 12 și 16); în stare recoaptă alungirea a crescut. Valorile obținute pe epruvetele pe bază de

fontă Vlăhiţa au dat rezultate mai bune decît cele pe bază de fontă Călan ; conţinutul ridicat de mangan al acestora din urmă, explică parţial acest fapt ; alungirile au fost în general scăzute la epruvetele prelucrate, nedepăşind 12%. Acest lucru se datorează în bună parte conţinutului ridicat de siliciu din fontă ; prezenţa cementitei libere necuagulată provoacă o scădere sensibilă a alungirii.

Rezistenţa şi alungirea scad într-o mare măsură cînd în casura epruvetelor se găsesc defectele, cunoscute sub numele de „pete negre".

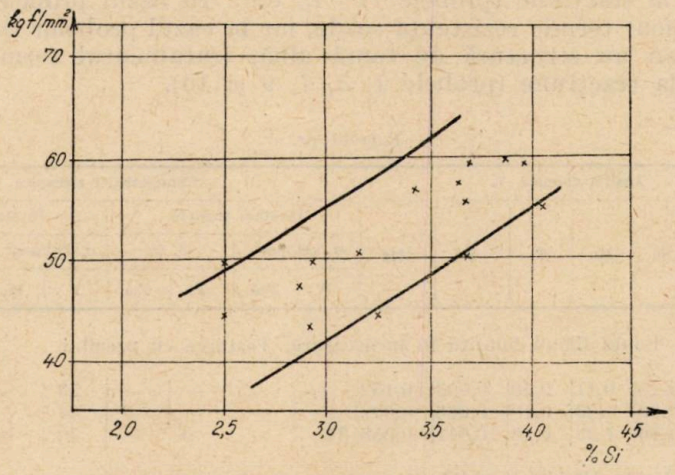


Fig. 4. — Influenţa siliciului asupra rezistenţei de rupere a fontei feritice cu grafit nodular (epruvetele prelevate din probele pană).

Acest defect a apărut în special la epruvetele de tip Fm şi numai rareori la epruvetele prelevate din pană. Astfel, în mod sistematic epruvetele de tip Fm au prezentat o alungire cu mult mai scăzută ca epruvetele prelevate din pană. Proba Baumann a arătat că petele negre se datoresc unor aglomerări de sulfuri, care au fost incluse în fontă la turnare, din cauza îndepărtării insuficiente a zgurii de pe suprafaţa fontei lichide. În cazul probelor prelevate din pană, lipsa sulfurilor se explică prin decantarea lor spre partea superioară a penei după turnarea acesteia. Figura 5 arată proba Baumann pentru secţiunea unei pene, iar figura 6 structura acestui defect.

Un alt defect care s-a observat la epruvetele de tip Fm şi la piese au fost suflurile plasate la periferie (fig. 7, *a* şi *b*). Prin aspectul lor, acestea se pot atribui influenţei umezelii amestecului de formare.

Casura penelor a arătat în toate cazurile prezenţa unei structuri rarefiate care se întinde cam pe jumătate din înălţimea penei (fig. 8). Retasura concentrată nu s-a observat la toate penele şi nu s-a putut stabili o legătură între apariţia ei şi condiţiile de lucru sau analiza chimică.

Din încercările făcute rezultă că pentru obţinerea grafitului nodular în fonte indigene cu pînă la 0,1% S, este suficientă cantitatea de 0,3%

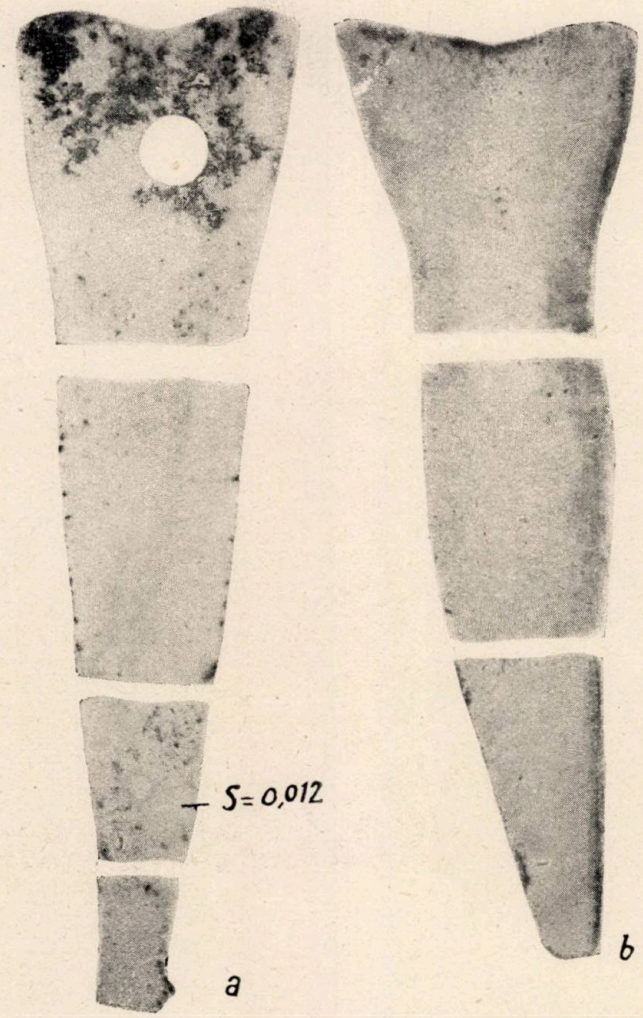


Fig. 5. — Proba Baumann a penei din fontă modificată *a*) în oală mică ; *b*) în antecreuzet.

Fig. 6. — Structura unei pete negre, × 100.

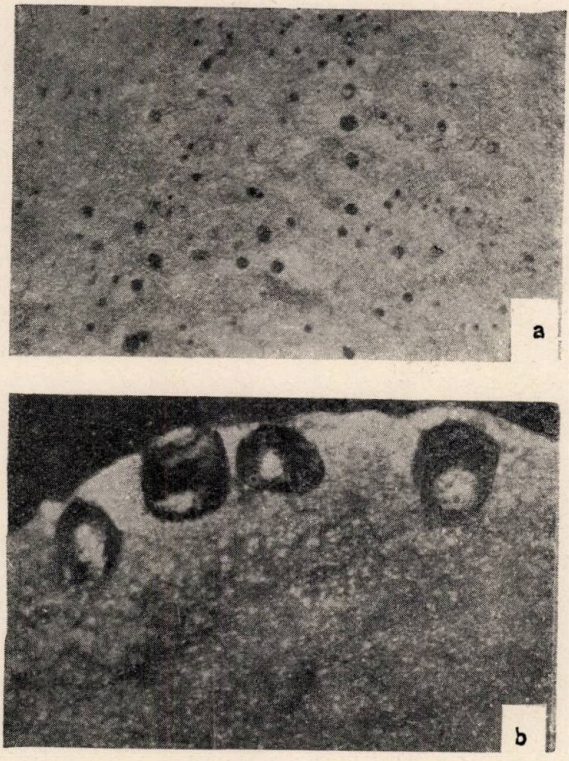


Fig. 7 . — Sufluri : *a*) pe suprafaţa piesei, × 4 ;
b) aspect în secţiune, × 7.

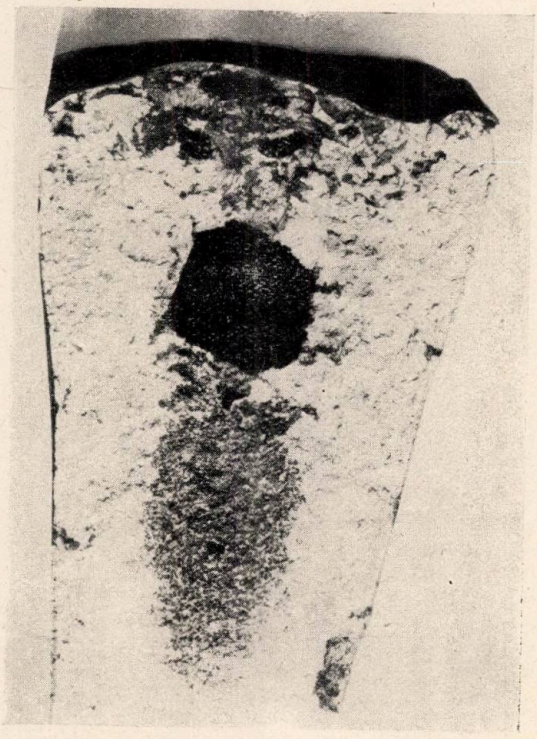


Fig. 8. — Aspectul casurii penei, × 1,5.

magneziu în cazul folosirii amestecului mecanic sau a prealiajului cu circa 10% Mg; iar în cazul folosirii magneziului metalic s-a reușit nodulizarea grafitului, cînd evaporarea magneziului s-a produs treptat, la 0,4% Mg.

Dintre cele trei metode de inoculare enumerate, numai întrebuințarea prealiajului sau a magneziului metalic poate avea întrebuințări pe scară industrială. Strunjitura de magneziu nu constituie un deșeu. Producerea anume a acesteia constituie o metodă greoaie.

Întrebuințarea prealiajului sărac în magneziu prezintă anumite avantaje față de folosirea magneziului metalic și anume : reacție moderată cu evaporare treptată a magneziului și deci asimilare bună; siguranță și stabilitate a operației de nodulizare; elimină operația de modificare grafitizantă în vederea apariției cementitei libere în structură. Dezavantajele principale ale acestei metode constau în cantitatea mare de prealiaj ce trebuie introdusă (pentru a introduce 0,3% Mg, cantitatea de prealiaj cu 10% Mg ce trebuie introdusă este de 3% și deci volumul clopotului este cam 1/5 din volumul fontei lichide) și implicit scăderea mare a temperaturii fontei în cazul cînd condițiile locale nu permit preîncălzirea suficientă a prealiajului; cantitatea mare de siliciu adus o dată cu prealiajul (conținutul de siliciu al fontei se ridică cu circa 2%) și deci necesitatea folosirii unei fonte inițiale cu circa 1% Si, deoarece conținutul de siliciu peste 3% micșorează plasticitatea fontei; dificultatea elaborării unei cantități mari de prealiaj pentru care sînt necesare agregate speciale de topire și manoperă suplimentară.

În cadrul încercărilor semiindustriale s-au folosit deci inoculări în special cu prealiaj sau cu prealiaj + magneziu metalic.

Fonta românească Vlăhița se pretează procesului de nodulizare. Fonta Călan a dat rezultate mai slabe.

Pentru obținerea proprietăților plastice ridicate procentul de fosfor și mangan trebuie să fie cît mai scăzut. Procentul de siliciu trebuie să fie între 2,5—3%. În încercările efectuate, aproape în toate cazurile cînd s-a lucrat cu prealiaj sau amestec mecanic, conținutul de siliciu a depășit 3,5%. În cadrul fazei semiindustriale s-a căutat reducerea acestuia prin scăderea aportului de siliciu prin prealiaj sau amestec mecanic. De aceea s-a lucrat cu un amestec mecanic mai bogat în strunjitură de electron, iar în cazul prealiajului s-a introdus și bucăți de magneziu metalic sau s-a lucrat cu magneziu metalic curat.

Tratarea fontei cu magneziu în oale mici de turnare nu asigură o fontă omogenă de la o oală la cealaltă; temperatura fontei modificate este foarte scăzută la turnare și acest lucru atrage după sine toate consecințele respective (fluiditate scăzută, incluziuni, apariția petelor negre, microretasuri etc.); operațiile de modificare (confecționarea clopotului și modificarea în sine) sînt costisitoare deoarece se repetă la fiecare oală; din cauza cantității mici de fontă zgura nu poate fi bine îndepărtată și este antrenată la turnare; necesită instalații suplimentare pentru respectarea regulilor de protecția muncii.

În faza semiindustrială încercările au urmat să se facă pe cantități mai mari de fontă (500—700 kg) și pentru a elimina inconvenientul unor instalații speciale de ventilație, introducerea magneziului s-a făcut în

antecreuzet. S-au presupus și apoi s-au și verificat anumite avantaje cum ar fi de exemplu micșorarea pierderilor de temperatură, decantarea zgurii, ușurință de distribuire a fontei în oale mici.

2. Încercări și rezultate obținute în etapa II

Fonta s-a topit într-un cubilou cu diametru de 600 mm și productivitate 2,5 t/oră, prevăzut cu antecreuzet fix cu diametrul de 700 mm și înălțime de 900 mm.

În vederea încercărilor de nodulizare, antecreuzetul a fost amenajat special (fig. 9) și anume : partea superioară era închisă cu un capac mobil care se îndepărta în momentul introducerii clopotului cu modificator ; la o distanță de circa 500 mm de la fund s-a prevăzut în partea laterală un jgheab pentru zgură; interiorul antecreuzetului a fost redus la 450—520 mm prin îngroșarea căptușelii de cărămidă refractară. Acest lucru s-a făcut cu scopul de a micșora cantitatea de fontă pe care urma să se facă experiența la 400—700 kg.

Adunarea fontei în antecreuzet în vederea tratării cu magneziu s-a făcut după ce s-au evacuat circa 500 kg fontă pentru ca temperatura fontei să fie suficient de ridicată. După evacuarea cantității arătate s-a deschis jgheabul de zgură. Cînd prin jgheabul de zgură a început să curgă fontă, s-a considerat că în antecreuzet s-a adunat cantitatea propusă de fontă și că aproape întreaga cantitate de zgură a fost evacuată.

S-a oprit vîntul, s-a astupat jgheabul de zgură, s-a îndepărtat capacul antecreuzetului, și s-a introdus clopotul cu modificator. Împingerea acestuia în fontă s-a făcut cu ajutorul unui capac de fontă de circa 300 kg, care se așază în locul capacului îndepărtat.

Reacția magneziului s-a considerat terminată cînd a încetat efectul luminos. După aceea s-a destupat jgheabul de fontă și fonta a fost distribuită, fie cu oale mici, fie cu oale mari.

Probele care s-au turnat au fost aceleași ca în cazul încercărilor pe oale mici. S-au turnat cîte o serie de probe de la începutul, mijlocul și sfîrșitul turnării. Din restul cantității de fontă s-au turnat de obicei oale de maleabilizare, capace pentru oale de maleabilizare, precum și diferite piese de fontă maleabilă și fontă cenușie.

Tratamentul termic și încercările mecanice efectuate au fost aceleași ca în cazul experiențelor preliminare.

Introducerea magneziului în fontă a fost făcută în modurile următoare : amestec mecanic cu 16—24% Mg ; prealiaj cu 9—20% Mg ; prealiaj cu 9% Mg + magneziu metalic, precum și magneziu curat.

Nemodificarea completă, observată la unele șarje se explică prin faptul că dispozitivul cu care s-a făcut introducerea clopotului în fontă nu a fost corespunzător, el nepermițînd o centrare bună deasupra. Clopotul se lovea de peretele antecreuzetului și nu mai pătrundea în fontă. Intervenția manuală nu a avut întotdeauna efectul dorit.

La unele probe s-a observat o neomogenitate a fontei în ceea ce privește efectul nodulizării. Astfel primele porțiuni evacuate au avut structura lamelară, pe cînd ultimele au avut grafitul nodulizat. Acest

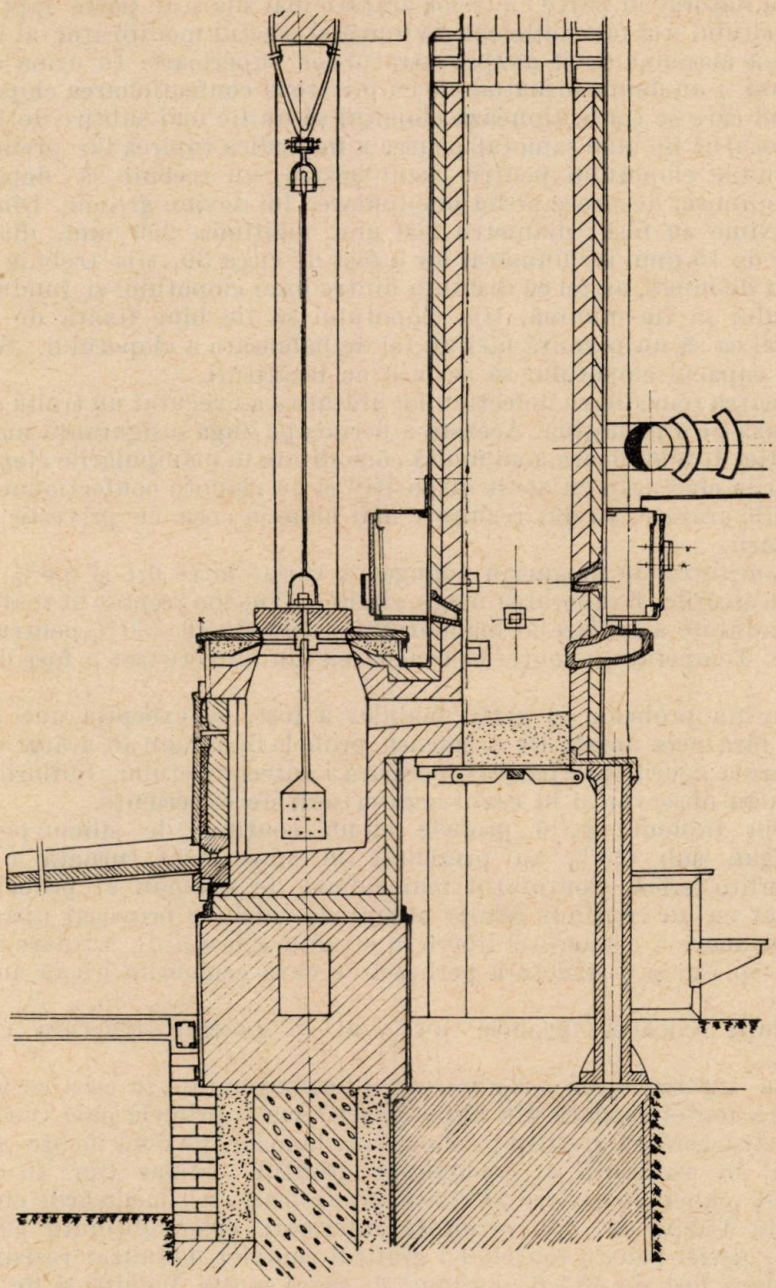


Fig. 9. — Cubilou cu antecreuzet și instalație pentru introducerea magneziului în fonta din antecreuzet.

lucru s-a datorat în parte cauzelor arătate mai sus și în parte faptului că tija clopotului n-a fost suficient de lungă și efectul modificator al magneziului n-a acționat decît asupra straturilor superioare. În urma acestor defecțiuni s-au dedus următoarele cu privire la confecționarea clopotului : tabla din care se confecționează clopotul să nu fie mai subțire de 10 mm, iar clopotul să fie bine șamotat pentru a împiedica topirea lui prematură ; dimensiunile clopotului pentru cazul nostru, nu trebuie să depășească anumite limite, deoarece altfel manipularea lui devine greoaie. Dimensiunile maxime au fost : diametru 250 mm, înălțimea 250 mm, diametrul găurilor de 15 mm, iar numărul lor a fost de circa 30, tija trebuie să fie suficient de lungă, astfel ca distanța dintre baza clopotului și fundul antecreuzetului să fie minimă, tija clopotului să fie bine fixată de capac, în așa fel ca să nu permită nici un fel de balansare a clopotului. Sudarea tijei de capacul clopotului să se facă cu întăriturі.

Pentru remedierea defecțiunilor arătate s-a executat un troliu electric ce glisează pe o monoșină. Aceasta a permis pe lîngă o siguranță mai mare a operației de nodulizare, mai multă comoditate în manipulările clopotului. Încercările efectuate cu acest dispozitiv și cu clopote confecționate după indicațiile arătate, au dat rezultate mai bune în ceea ce privește mersul nodulizării.

Cantitatea de magneziu adăugat a variat între 0,4 și 0,6% pentru toate încercările. Evaporarea magneziului a avut loc treptat în toate cazurile. Gradul de asimilare al magneziului a fost de 10—30% pentru toate cazurile. Temperatura fontei la evacuarea din antecreuzet a fost de circa 1300°C.

Casura probelor cu grafit nodular a fost, cu excepția unei probe, curată, fără pete negre. De asemenea, probele Baumann au arătat o bună decantare a zgurii spre parteasuperioară a antecreuzetului. Suflurile marginale s-au observat și în cazul acestei serii de experiențe.

Din tabloul nr. 6 probele cu un conținut de siliciu peste 2% și mangan sub 0,3% au prezentat în stare brut turnată o structură perlito-ferică. Conținutul mai ridicat de mangan al probelor 35, combinat cu un conținut relativ scăzut de siliciu a provocat apariția în cantitate mare a cementitei libere în structura brută de turnare a epruvetelor tip Fm și o structură perlitică cu ceva cementită liberă în cazul penelor.

După recoacere probele au avut în general structura complet feritică.

La încercarea 35 s-a observat o neomogenitate în ceea ce privește structura fontei turnate din antecreuzet. Astfel primele oale turnate au avut o structură cu grafitul predominant lamelar, pe cînd înspre sfîrșitul turnării, în structură a predominat grafitul nodular (fig. 10 *a* și *b*).

Din punct de vedere al *rezistenței la tracțiune*, încercările efectuate cu fontă Călan au dat rezultate inferioare celor obținute cu fontă Vlăhița. Astfel pentru fontele cu grafitul complet nodulizat rezistența la tracțiune a fost de 48—65 kg/mm² în cazul fontei Vlăhița și de 36—48 kg/mm² în cazul fontei Călan, ambele în stare recoaptă și pe epruvete prelevate din pană.

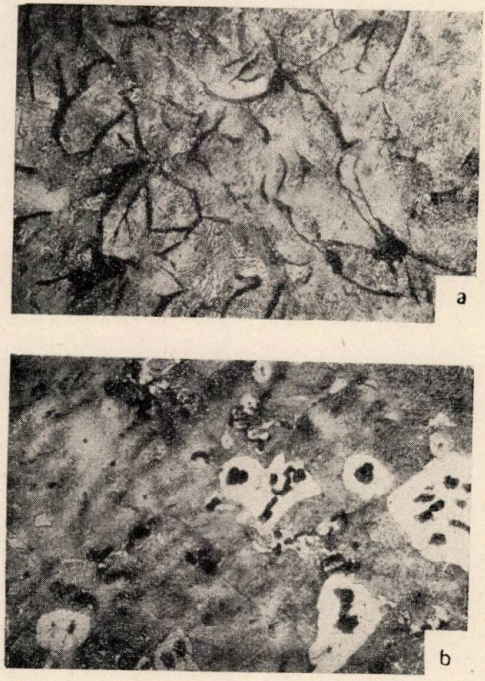


Fig. 10. — Structura fontei : *a*) la începutul turnării ; *b*) la sfîrșitul turnării, × 100.

Tabloul nr. 6

Proba nr.	Fonta folosită în încărcătură	Analiza chimică, %						Caracteristici mecanice								
								În stare turnată				În stare recoaptă				
								σ_r kgf/mm² δ, %				σ_r kgf/mm²		δ, %		
		C	Si	Mn	P	S	Mg	Pană	Fm	Pană	Fm	Pană	Fm	Pană	Fm	K
35	Vlăhița	3,46	2,39	0,43	0,16	0,11		23	18	—	—	16	30	1,0	4	—
		3,29	2,39	0,50	0,14	0,011	—	41	14	1,3	—	32	33	2,1	2,4	—
		2,92	2,82	0,50	0,15	0,009		59	—	—	—	48	38	18	—	—
37	„	2,99	3,80	0,49	0,13	0,004	0,07	56	60	1,5	1,5	65	—	10,5	—	—
39	„	2,62	2,72	0,20	0,07	0,011	0,140	51	54	4	—	52	45	18	4	9
41	„	3,33	1,20	0,27	0,13	0,043	0,023	25	—	—	—	—	—	—	—	—
„	„	3,26	1,86	0,27	0,12	0,016	—	45	—	3	—	—	—	—	—	—
42	Călan	2,75	3,47	1,21	0,18	—	0,030	35	—	—	0	48	48	1	2	—
43	Călan	3,07	2,53	0,55	0,14	0,008	—	—	—	—	—	36	42	2	5	—

Alungirea, pentru epruvetele prelevate din pană a fost de maximum 4% în stare brut turnată, iar după recoacere a atins 18% pentru fontele cu compoziție optimă, adică cu conținut relativ scăzut de fosfor ($< 0,15\%$), siliciul de circa 2,7% și conținutul de mangan sub 0,50%, (probele 35 și 39). Pentru epruvetele de tip Fm a fost practic nulă în stare brută de turnare și de max 5% în stare recoaptă.

Rezilienta, pe epruvete necrestate a dat în cazul fontei Vlăhița cu compoziție optimă (proba 39%) valori de 1,5 kg/cm² pentru epruvete în stare turnată și de 8—10 kg/cm² pe epruvetele în stare recoaptă. În cazul probei efectuată cu fontă Călan, rezilienta a fost de 0,4 kgm/cm².

Din datele de mai sus se pot trage următoarele concluzii :

a) Fabricarea fontei cu grafit nodular în antecreuzetul cubiloului prezintă numeroase avantaje : rezolvă problema îndepărtării zgurii de pe suprafața fontei ; asigură obținerea unei temperaturi suficiente la distribuirea fontei ; nu necesită construcția de camere speciale pentru nodulizare și nici ventilație specială pentru evacuarea gazelor ; amenajarea antecreuzetului în scopul fabricării fontei cu grafit nodular nu împiedică și nu complică cu nimic operațiile obișnuite pentru elaborarea fontei cenușii într-un cubilou cu antecreuzet.

b) Folosirea prealiajului dă rezultatele cele mai bune în ceea ce privește mersul procesului de inoculare. Rezultatele bune s-au obținut lucrînd și cu amestec de prealiaj și magneziu metalic. Folosirea magneziului metalic curat prezintă mari perspective.

Cantitatea de inoculant a fost de 0,4—0,6 % din greutatea fontei lichide. Nu s-a mers pe 0,3% Mg, cantitatea găsită suficientă prin încercările preliminare, deoarece cantitatea de fontă din antecreuzet nu se poate evalua decît aproximativ și pentru asigurarea nodulizării s-a ales ca dozare minimă 0,4% Mg.

c) O atenție deosebită trebuie să se dea modului de introducere a magneziului în fontă; pentru a asigura rezultate optime trebuie să se dea deosebită atenție următoarelor: — introducerea clopotului cu magneziu să se facă pînă la fundul băii. Acest lucru asigură pe de o parte barbotarea uniformă a băii cu vaporii de magneziu, iar pe de altă parte presiunea coloanei de fontă este mai mare și deci evaporarea magneziului va fi mai puțin bruscă; — clopotul să fie astfel construit încît să nu se topească repede astfel ca modificatorul să fie menținut la fundul băii metalice. În acest scop clopotul trebuie confecționat din tablă groasă, bine șamotat, să aibă găuri de mărime potrivită (literatura recomandă 900 mm²/kg Mg) și fixarea lui de tijă să fie bine făcută.

Fonta Vlahița a dat rezultate mai bune decît fonta Călan.

În anul 1958 urmează ca acest procedeu să fie experimentat pe scară industrială.

ПРИМЕНЕНИЕ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ В КОНСТРУКЦИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАШИН

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В работе показаны результаты испытаний, проведенных на заводе «Семэнэтоаря» в связи с использованием чугуна с шаровидным графитом для литья частей сельскохозяйственных машин, обычно отливаемых из ковкого чугуна.

Были проведены две серии испытаний. В первой серии чугун модифицировался в небольших литейных ковшах, и изучалась возможность использовать румынские чушковые чугуны для производства чугуна с шаровидным графитом, минимального количества магния, рентабельность использования различных магниевых присадок, а также предварительный выбор режима термической обработки.

Во второй серии испытаний было перейдено к модифицированию чугуна в копильнике вагранки в полупроизводственных условиях. Изучалось влияние химического состава и термической обработки на структуру и механические свойства чугуна. Также изучались некоторые дефекты, характерные для чугуна с шаровидным графитом.

Результаты исследований приводят к заключению, что наиболее показательными модификаторами чугуна являются лигатуры магния и металлический магний. Модифицирование чугуна в копильнике вагранки решает вопрос более высокой температуры чугуна, а также вопрос удаления шлака с его поверхности.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — *a)* структура образца, отрезанного из клиновидной заготовки; *b)* структура образца Fm. 100 ×.

Рис. 2. — *a)* графит пластинчатый; *b)* частично шаровидный графит в чугунах с недостатком магния. 100 ×.

Рис. 3. — Влияние кремния на твердость ферритного чугуна с шаровидным графитом.

Рис. 4. — Влияние кремния на предел прочности на разрыв ферритного чугуна с шаровидным графитом (образцы отрезаны из клиновидной заготовки).

Рис. 5. — Серный отпечаток клина из чугуна. *a)* модифицированного в ковше; *b)* в копильнике вагранки.

Рис. 6. — Структура черного пятна. 100 ×.

Рис. 7. — Газовые пузыри. *a)* на поверхности отливки. 4 ×; *b)* вид по сечению. 7 ×.

Рис. 8. — Вид излома клина. 1,5 ×.

Рис. 9. — Вагранка с копильником и установкой для ввода магния в копильник.

Рис. 10. — Структура чугуна. *a)* в начале заливки; *b)* в конце заливки.

EMPLOI DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE À LA CONSTRUCTION DES MACHINES AGRICOLES

(RÉSUMÉ)

L'étude présente les résultats des essais effectués à l'usine « Semănătoarea » en vue d'employer la fonte à graphite nodulaire à la coulée des pièces de machines agricoles, coulées d'habitude en fonte malléable.

Deux séries d'essais ont été pratiqués. Au cours de la première série, la fonte a été modifiée dans de petits creusets et l'on a étudié la possibilité d'utiliser des fontes indigènes à la production des fontes à graphite nodulaire, le dosage de la quantité minimum de magnésium, la rentabilité des différents modificateurs à base de magnésium ainsi que la détermination préalable du régime de traitement thermique.

Au cours de la deuxième série, on a passé à la modification de la fonte dans l'avant-creuset du cubilot, dans des conditions semi-industrielles. On a étudié l'influence de la composition chimique et celle du traitement thermique sur la structure et les propriétés mécaniques. On a également étudié quelques défauts caractéristiques de la fonte à graphite nodulaire.

Les résultats des recherches ont prouvé que la modification de la fonte par des préalliages au magnésium est la plus indiquée. La modification de la fonte dans l'avant-creuset résout le problème d'une température plus élevée pour la fonte ainsi que le problème de l'écumage du laitier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *a)* Structure de l'éprouvette prélevée sur l'échantillon en forme de coin; *b)* structure de l'échantillon Fm, 100 ×.

Fig. 2. — *a)* Graphite lamellaire; *b)* graphite partiellement nodulisé dans les fontes au magnésium insuffisant, 100 ×.

Fig. 3. — Influence du silicium sur la dureté de la fonte ferritique à graphite nodulaire.

Fig. 4. — Influence du silicium sur la résistance à la rupture de la fonte ferritique à graphite nodulaire (éprouvettes prélevées sur les échantillons en forme de coin).

Fig. 5. — Épreuve Baumann du coin en fonte modifiée : *a*) dans un petit creuset ; *b*) dans l'avant-creuset du cubilot.

Fig. 6. — Structure d'une tache noire, 100 ×.

Fig. 7. — Soufflures : *a*) à la surface de la pièce, × 4 ; *b*) aspect sur une section, 7 ×.

Fig. 8. — Aspect de la cassure du coin, 1,5 ×.

Fig. 9. — Cubilot à avant-creuset et installation pour l'introduction du magnésium dans la fonte de l'avant-creuset.

Fig. 10. — Structure de la fonte : *a*) au commencement de la coulée ; *b*) à la fin de la coulée.

ASUPRA OBȚINERII ELECTROLITICE A PULBERILOR METALICE

DE

I. ATANASIU și A. CĂLUȘARU

A. INTRODUCERE

Mecanismul de formare a pulberilor metalice pe cale electrolitică, deși a fost discutat mult în literatura de specialitate, este încă o problemă neclarificată.

Ipoteze vechi [1] explicau formarea depozitelor metalice disperse prin acțiunea separării concomitente a hidrogenului, care ar pulveriza metalul prin ruperea sudurii centrelor cristaline care se formează. O altă explicație a influenței hidrogenului admitea formarea hidrurilor la catod de tipul MeH_2. În momentul actual teoria hidrurilor a fost părăsită complet.

O altă teorie, tot așa de veche, lega apariția depozitelor pulverulente de adsorbția pe cristalele metalice a substanțelor care se formează în spațiul catodic prin electroliză, de exemplu a oxizilor și hidroxizilor metalici [2]. Cercetările lui Loșkarev și colaboratorilor săi [3] au arătat că depozitele pulverulente de nichel se obțin din soluții de sulfat de nichel și amoniu în care, chiar la valori mari ale pH-ului nu se poate forma hidroxidul de nichel. Pe de altă parte se știe că depozitele pulverulente de cupru se obțin din soluții puternic acide în condiții care exclud formarea $Cu(OH)_2$.

Teoriile vechi nu făceau distincție între depozitele disperse, obținute la densități mici de curent și acelea obținute la densități mari, între care există o deosebire esențială. Făcîndu-se această distincție, s-au emis ulterior teorii pentru explicarea ambelor categorii de depozite. În momentul actual există mai multe teorii, diferite între ele, care caută să explice mecanismul de formare a pulberilor metalice la densități ridicate de curent.

Cea mai răspîndită teorie este aceea care admite că pulberile metalice se formează datorită epuizării filmului catodic în ionii care se descarcă la curentul limită de difuziune. Epuizarea peliculei catodice ar produce o deranjare în cristalizarea regulată a metalului pe electrod și această deranjare ar duce la formarea pulberii metalice [4]. Argumentul principal

în favoarea acestei teorii este apariția depozitului dispers în zona curentului limită de difuziune și influența proceselor de difuziune asupra creșterii cristalelor [7]. În adevăr microfotografiile precipitatelor disperse de cupru, fier și alte cîteva metale [5] arată că particulele de pulbere se compun din cîteva cristale, de cele mai multe ori în formă de frunze și de ace slab legate unele de altele și care au aproximativ aceeași direcție de creștere. Admițînd această teorie este totuși greu de explicat neaderența sau slaba aderență a cristalelor metalice de electrod. Acest mecanism explică bine totuși formarea anumitor categorii de depozite, cum ar fi depozitele de negru de platin.

Altă teorie a fost emisă de O. K. Kudra [8], care explică formarea depozitelor disperse de metale prin descărcarea ionilor autocomplecși. Conform cu ipotezele acestuia, la densități mici de curent, se descarcă ionii simpli de tipul M^+ ; după atingerea curentului limită al acestora se separă ionii autocomplecși de tipul MAM^+, la a doua creștere a curbei tensiune-curent. Produșii rezultați din descompunerea, M_2A, se descompun în MA și M și astfel se obține dispersarea depozitelor metalice. Teoria lui Kudra a fost criticată [4], [9] fiind în contradicție cu unele legi fundamentale ale electrochimiei.

Altă teorie, deosebită fundamental de cele arătate, aparține cercetătorilor Galușko și Zavgorodniaia [10]. Aceștia presupun că formarea depozitelor metalice disperse la densități ridicate de curent nu este un proces electrodic primar. La densități ridicate de curent, cînd se atinge curentul limită de difuziune pentru ionii care se depun, potențialul crește pînă cînd începe să se separe hidrogenul pe catod. După aceea hidrogenul reduce ionii metalici după reacția

$$Me^+ + H \rightarrow Me + H^+$$

Întrucît această reacție nu se produce pe suprafața catodului, ci la o anumită distanță de el, se creează condiții pentru formarea depozitului metalic înalt dispersat. Dispersia înaintată este cauza culorii negre a pulberilor metalice. În felul acesta, procesul de formare a depozitului dispers este secundar și decurge la un potențial, care este condiționat de procesul catodic primar, reprezentat de formarea hidrogenului.

Punctul de vedere al lui Galușko și Zavgorodniaia este interesant și este probabil ca în unele cazuri particulare să corespundă realității. Este greu de generalizat, deoarece foarte multe metale se depun prin electroliză în formă compactă, deși concomitent se separă și hidrogenul.

Dat fiind părerile foarte diferite în explicarea cauzelor formării depozitelor metalice pulverulente la densități ridicate de curent, această problemă trebuie studiată mai departe.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Faptul că pulberile metalice la densități ridicate de curent apar totdeauna în zona curentului limită de difuziune, face necesară studierea amănunțită a fenomenelor care se petrec în zona acestui curent. În acest

sens este importantă cercetarea curbelor de polarizare la separarea catodică a metalelor, deoarece pe aceste curbe zona curentului limită de difuziune se evidențiază clar prin schimbarea aspectului curbei de polarizare, care devine în acest caz practic orizontală.

1. Dispozitivul de lucru

Schema instalației de măsurare a polarizării este dată în figura 1. Celula de polarizare este introdusă în termostatul T. Anozii sînt formați din plăcuțe de platin, iar catodul din metalul care se depune. Spațiul

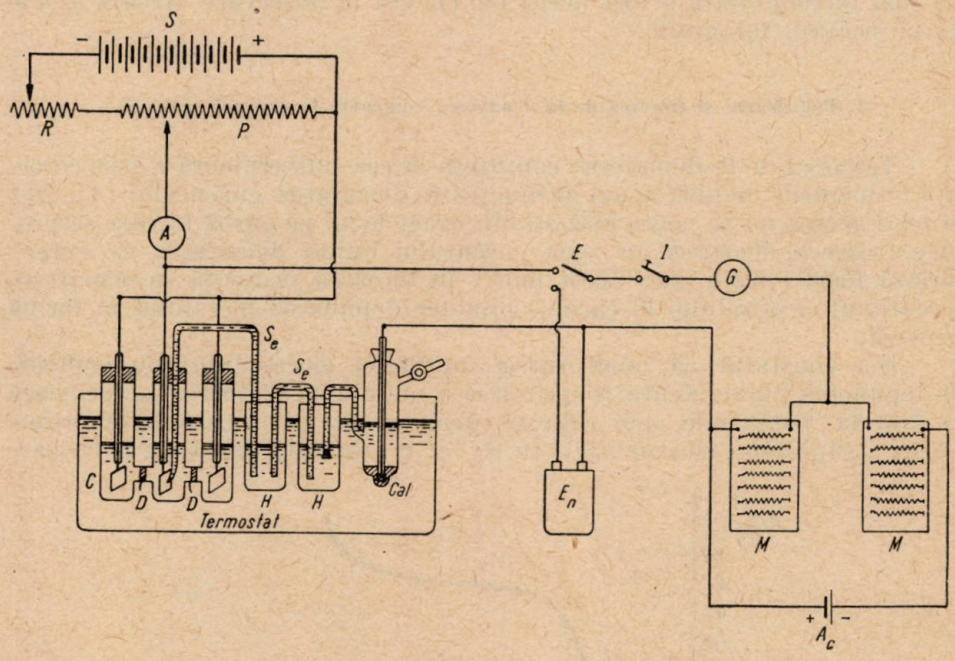


Fig. 1. — Instalația pentru trasarea curbelor de polarizare.

C = celula de polarizare; S_e = sifoane electrolitice; Cal = electrod de comparație; H = vase intermediare; D = diafragme poroase; T = termostat; E = comutator cu două poziții; I = întrerupător; G = galvanometru cu ac; Ac = acumulator de 2 V; MM = cutii de rezistență de 11110 ohm; E_n = element normal Weston; S = baterie de acumulatoare de 50 V; P = rezistență potențiometrică de 200 ohm; R = rezistență variabilă; A = ampermetru.

catodic a fost separat de spațiile anodice prin diafragme poroase, împiedicîndu-se astfel pătrunderea produșilor anodici în spațiul catodic. Sursa de polarizare, formată dintr-o baterie de acumulatori de 50 V, este legată la capetele unei rezistențe potențiometrice P, prin intermediul rezistenței variabile R. Instalația de compensație se compune din două cutii de rezistențe avînd 11 110 ohmi fiecare, legate în serie. Una din cutii are în momentul inițial toate rezistențele introduse în circuit, iar alta le are pe toate scurtcircuitate. Pentru compensație se scot fișele de la una din

cutii și se introduc la cealaltă, pînă ce acul galvanometrului rămîne la zero. Pentru determinarea forței electromotoare a acumulatorului se folosește elementul normal Weston. Acumulatorul de la capetele cutiilor de rezistențe, avînd o forță electromotoare de aproximativ 2 V, precizia cu care sînt măsurate potențialele dinamice de electrod este de 0,2 mV.

Trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă s-a efectuat prin observarea depozitului metalic. Formarea depozitului pulverulent se constată cu ușurință, deoarece pulberea formată este slab aderentă.

Forma și direcția de creștere, precum și dimensiunile aproximative ale granulelor de pulbere s-au determinat pe cale microfotografică. Microfotografiile au fost făcute la un microscop metalografic vertical. Mărirea cea mai întrebuințată a fost aceea de 441 ori la observare vizuală și 480 ori pe ecranul fotografic.

2. Polarizarea și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă

Trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă a fost cercetată în lucrările de pînă acum în funcție de densitatea curentului [4], [6]. În felul acesta nu se poate însă stabili exact locul pe curbă în care se produce trecerea, deoarece în zona curentului limită densitatea de curent variază foarte puțin. Din acest motiv în lucrarea prezentă se urmărește potențialul electrodului la care se produce depunerea metalului în formă dispersă.

S-a constatat că modificarea suprafeței electrodului nu coincide cu depunerea pulverulentă propriu-zisă a metalului. Pulberea se formează de fapt la potențiale mai ridicate decît acelea care corespund primei măriri a suprafeței electrodului. În figura 2 este dată curba de polarizare

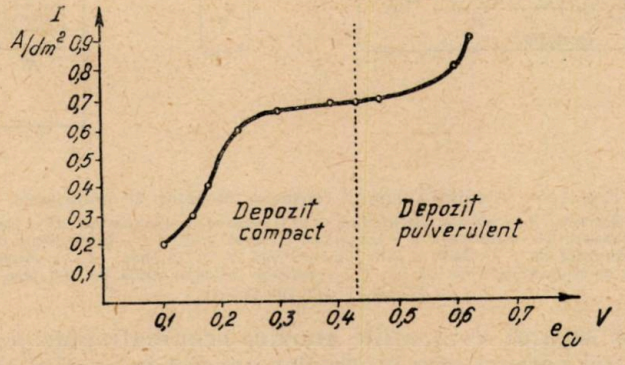


Fig. 2. — Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluție de $CuSO_4$ 0,02 N + H_2SO_4 1 N la 25°C și trecerea de la forma compactă la cea dispersă.

la separarea cuprului dintr-o soluție de sulfat de cupru 0,02 N plus acid sulfuric 1 N, față de electrodul reversibil de cupru. Polarizarea catodică indicată corespunde deci diferenței între potențialul dinamic la separarea

cuprului și potențialul reversibil în aceleași condiții. Din datele experimentale rezultă că depozitul pulverulent apare la potențialul de —0,430 V, deci cu mult înainte de separarea hidrogenului și cu mult după atingerea

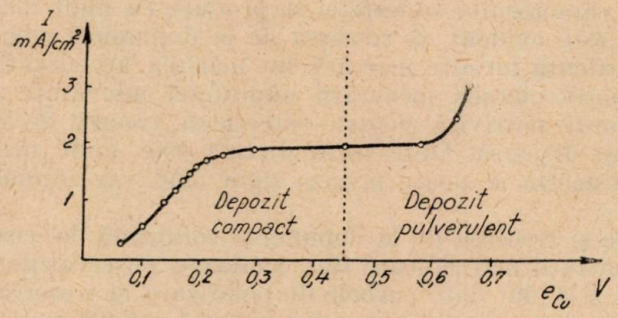


Fig. 3. — Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluție de $CuSO_4$ 0,05N + H_2SO_4 1 N la 25 °C și trecerea de la depunerea compactă la cea dispersă.

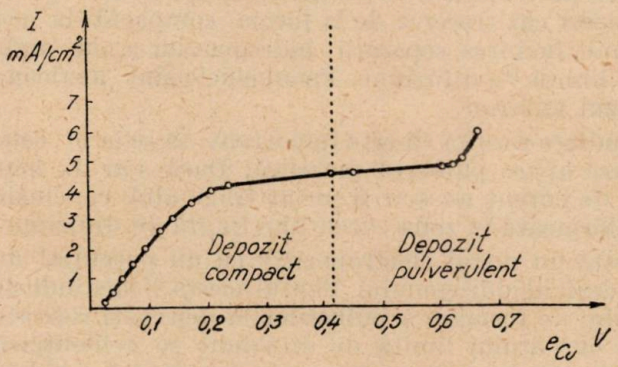


Fig. 4. — Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluție de $CuSO_4$ 0,1 N + H_2SO_4 1 N la 25° C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

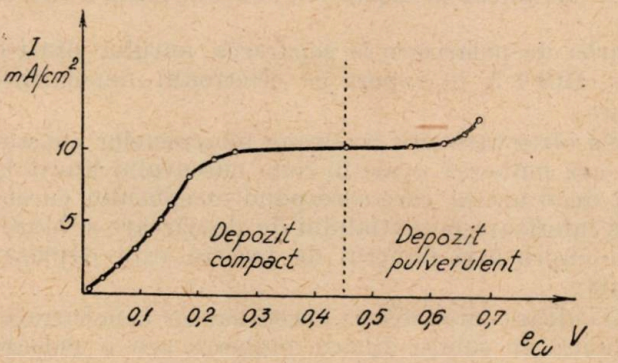


Fig. 5. — Curba de polarizare la separarea cuprului dintr-o soluție de $CuSO_4$ 0,2 N + H_2SO_4 1 N la 25 °C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

curentului limită de difuziune. Faptul acesta nu poate fi pus de acord nici cu teoria influenței epuizării filmului catodic, epuizare care începe la —0,150 V, nici cu teoria formării pulberii metalice prin reducere de către hidrogenul atomic, care se formează abia peste —0,600 V.

Observarea depozitului la potențialul de —0,320 V (față de electrodul de cupru) arată că începe să se producă o schimbare a caracterului supra-

feței, care în diverse puncte prezintă proeminențe datorită creșterii neregulate a cristalelor. Aceste proeminențe sînt însă foarte aderente la catod. Numai la −0,430 V s-a obținut pe electrod o pulbere care se putea desprinde cu ușurință de catod.

Întrucît schimbarea caracterului suprafeței se produce cu mult înainte de formarea pulberii este evident că trecerea de la depunerea compactă la depunerea pulverulentă nu este marcată de mărirea accentuată a suprafeței. Din acest motiv metoda măsurării suprafeței adevărate a electrodului nu este cu totul potrivită pentru cercetarea trecerii de la depunerea compactă la cea dispersă. Observarea directă este mult mai indicată, deoarece în felul acesta se poate preciza sigur cînd s-a format pulberea.

Curbele de polarizare și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă pentru concentrații mai ridicate sînt analoage observațiilor anterioare. În figurile 3, 4 și 5 sînt date curbele de polarizare și trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă în soluții 0,05, 0,1 și 0,2 N peste tot plus H_2SO_4 1 N. Și în acest caz trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă se face cu mult înaintea separării hidrogenului și cu mult după atingerea curentului limită de difuziune. Fenomenele sînt analoage cu acelea discutate în cazul anterior.

Din toate cazurile studiate rezultă că este important să se ia în considerație potențialul la care apare pulberea metalică. Dacă s-ar fi luat în considerație densitatea de curent nu s-ar fi putut trage altă concluzie decît aceea că pulberea se formează în zona curentului limită de difuziune.

Ca și cuprul aurul este un metal electropozitiv cu un potențial de depunere mult mai pozitiv decît al hidrogenului. Faptul acesta îl face indicat pentru studiul mecanismului de formare a pulberilor la densități ridicate de curent, deoarece zona curentului limită de difuziune se evidențiază foarte clar, procesul nefiind complicat de separarea concomitentă a hidrogenului.

În figura 6 se dă curba de polarizare la separarea aurului dintr-o soluție $HAuCl_4$ 0,0885 N + HCl 1 N în raport cu electrodul nepolarizat de aur în aceleași condiții.

În general fenomenele observate sînt analoage fenomenelor constatate la cupru. Și în acest caz pulberea apare în zona curentului limită la potențiale mult mai mari decît acelea care corespund începutului curentului limită de difuziune și inferioare potențialului de descărcare a hidrogenului. Spre deosebire de cupru însă punctul de trecere este deplasat spre potențiale mai negative.

Pulberea de aur are o culoare care variază accentuat cu concentrația soluției din care este obținută. În soluții diluate pulberea are o culoare aproape neagră, în timp ce în soluții concentrate culoarea se deschide la maron deschis pînă la galben.

În figura 7 se dă curba de polarizare obținută într-o soluție $HAuCl_4$ 0,2 N + HCl 1 N. După cum se vede din cele două figuri (fig. 6 și 7), în cazul aurului trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă se produce la potențiale de aproximativ + 1 V.

Dintre metalele electronegative s-a cercetat trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă pentru cadmiu.

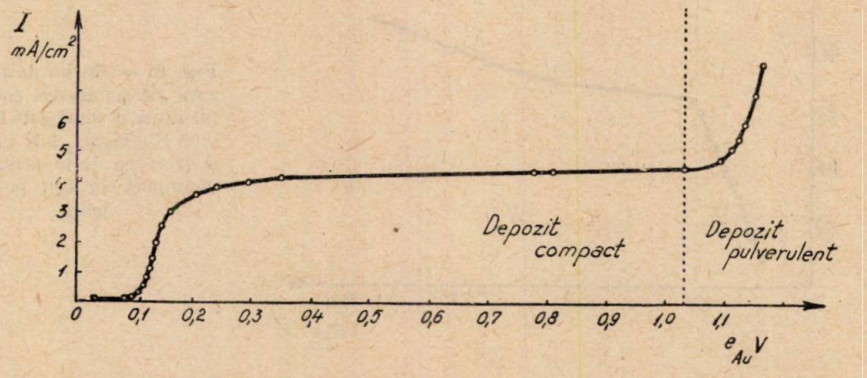


Fig. 6. — Curba de polarizare la separarea aurului dintr-o soluție de $HAuCl_4$ 0,0885 N + + HCl 1 N la 25 °C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

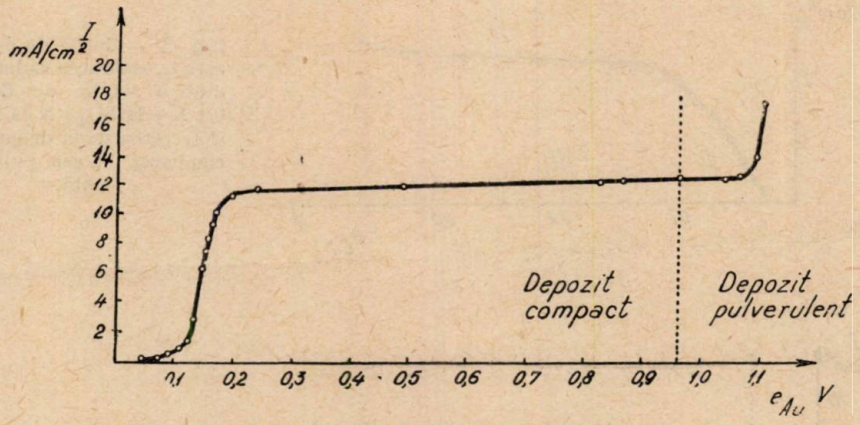


Fig. 7. — Curba de polarizare la separarea aurului dintr-o soluție de $HAuCl_4$ 0,2 N + + HCl 1 N la 25 °C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

În figura 8 se dă curba de polarizare la separarea cadmiului dintr-o soluție $CdSO_4$ 0,05 N + H_2SO_4 1 N în raport cu electrodul de cadmiu nepolarizat în aceleași condiții.

Se remarcă în acest caz că pulberea apare la potențiale care corespund începutului curentului limită. Situația este cu totul analoagă și în soluții mai concentrate. În figura 9 se dă curba de polarizare și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă într-o soluție $CdSO_4$ 0,1 N + + H_2SO_4 1 N, iar în figura 10 același lucru într-o soluție $CdSO_4$ 0,2 N + + H_2SO_4 1 N.

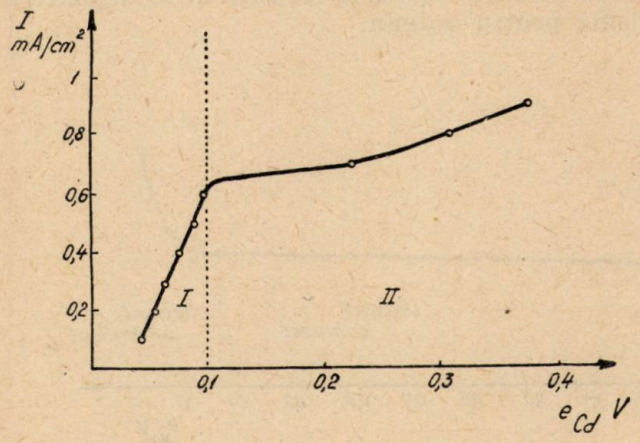


Fig. 8. — Curba de polarizare la separarea cadmiului dintr-o soluție de $CdSO_4$ 0,05 N + H_2SO_4 1 N la 25°C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

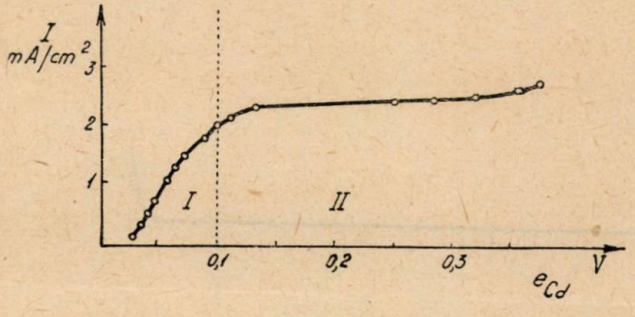


Fig. 9. — Curba de polarizare la separarea cadmiului dintr-o soluție de $CdSO_4$ 0,1 N + H_2SO_4 1 N la 25° C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

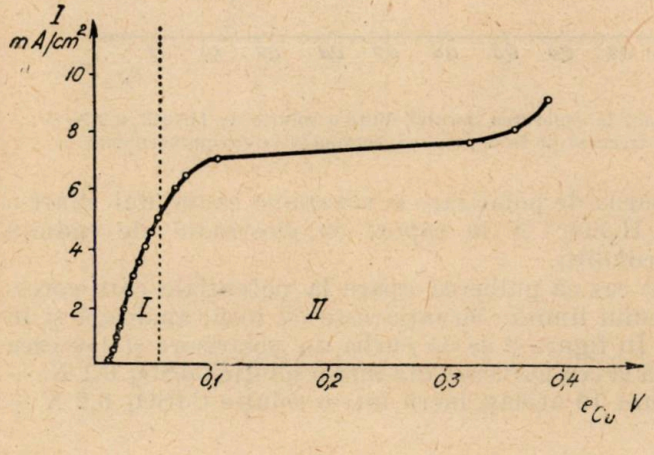


Fig. 10. — Curba de polarizare la separarea cadmiului dintr-o soluție de $CdSO_4$ 0,2 N + H_2SO_4 1 N la 25 °C și trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

3. Cercetări microfotografice

Pulberea de cupru. Microfotografiile pulberilor de cupru sînt reprezentate în figurile 11, 12 și 13. Primele două sînt obținute în soluții acide, iar ultima în soluție amoniacală.

Se remarcă existența unor direcții preferențiale de creștere. Aceasta rezultă mai ales din figura 12. După cum se vede fiecare particulă mare este de fapt un aglomerat de particule mai mici, slab legate între ele. În felul acesta se explică friabilitatea mare a particulelor de pulbere. Luminozitatea accentuată a pulberilor arată lipsa oxizilor. Culoarea este aceea caracteristică cuprului curat și nu se observă nici un fel de pete întunecate care să denote prezența oxizilor. Este de remarcat că fotografierea s-a făcut după aproximativ două luni din momentul obținerii, fapt care arată marea stabilitate la oxidare a pulberilor de cupru obținute din medii acide.

Dacă se compară pulberile din figurile 11 și 12 cu cele din figura 13 se constată influența foarte accentuată a mediului din care sînt obținute pulberile de cupru. În mediu acid se obțin pulberi cu granulații mai mari, avînd forme asemănătoare coralilor. În medii bazice amoniacale se obțin pulberi mult mai dispersate, avînd o formă aciculară, dendridică. Înalta dispersie a pulberii de cupru, obținute din medii amoniacale îi dă o colorație mai închisă decît a aceleia obținute din mediu acid. Totuși la microscop și aceste pulberi au o culoare roșie curată, caracteristică cuprului neoxidat.

Pulberea de aur. Deși cînd sînt privite cu ochiul liber pulberile de aur au o culoare maron închis pînă la negru, la microscop au o culoare galbenă caracteristică aurului. În figurile 14, 15 și 16 sînt date microfotografiile unor pulberi de aur obținute la densități diferite într-o soluție de $HAuCl_4$ 10 g/l + HCl 150 g/l la 25°C. După cum se observă din aceste fotografii forma pulberilor de aur se deosebește întrucîtva de aceea a pulberilor de cupru. Direcțiile preferențiale de creștere sînt mai puțin pronunțate decît la cupru. Granulele au o formă mai rotunjită, iar formele aciculare lipsesc complet. Se remarcă dependența granulației de densitatea de curent. Creșterea acesteia din urmă produce o mărire a dispersiei pulberii. La 5 A/dm^2 aglomeratele sînt mari, iar particula nu este prinsă în întregime în cîmpul microscopului. La 20 A/dm^2 se obțin granule ceva mai mici, iar la 60 A/dm^2 particulele sînt și mai dispersate. Se remarcă și în acest caz că granulele mai mari sînt formate din aglomerarea altora mai fine. În ceea ce privește repartiția granulelor, dimensiunile acestora sînt diferite pentru o pulbere obținută în aceleași condiții, fapt care rezultă mai ales din figura 16.

Pulberea de cadmiu și de zinc. Aspectul particulelor de cadmiu privite la microscop se deosebește mult de aspectul pulberilor de aur și cupru. În general, particulele au o formă asemănătoare cu aceea a frunzelor de ferigă (fig. 17). Direcțiile preferențiale de creștere apar aici în mod evident.

Mult mai semnificative din acest punct de vedere sînt pulberile de zinc (fig. 18). Pulberile de cadmiu sînt oarecum intermediare între acelea de zinc şi acelea de aur şi cupru. Din analiza fotografiei din figura 18 se remarcă în primul rînd că particulele de pulbere de zinc au o formă foarte regulată. Atît particula mare din centru, cît şi particulele din jurul ei au o geometrie specifică. Mai mult decît atît, fiecare „nervură" privită separat la măriri mai mari arată o formă identică cu aceea a particulei mai mari din care face parte. Această regularitate remarcabilă nu poate fi explicată în niciun caz prin influenţa curenţilor de difuziune şi convecţie asupra cristalizării particulei. Curenţii de difuziune şi convecţie se produc oarecum dezordonat şi nu pot cauza formarea cristalelor metalice cu o structură aşa de regulată. Observînd mai atent particula centrală se remarcă pe axul median al acesteia particule mai mici, care au o formulă asemănătoare cu a particulei însăşi. Deoarece dimensiunile acestor particule mai mici sînt egale, este evident că au apărut şi crescut concomitent. De asemenea, regularitatea şi analogia lor cu particula mai mare pe care s-au format, nu pot fi explicate prin influenţa curenţilor de difuziune şi convecţie, care au un caracter dezordonat. De aici se poate trage concluzia că procesul de cristalizare este specific metalului; epuizarea filmului catodic prin atingerea curentului de difuziune creează evident condiţii analoage de formare a curenţilor de difuziune şi convecţie. Dependenţa puternică a formei particulelor pulverulente de natura metalului confirmă deci influenţa accentuată a proprietăţilor specifice metalului în procesul de cristalizare.

În afară de aceasta are o influenţă însemnată şi mediul din care se face depunerea. În medii neutre, figura 19, particulele de zinc au o formă asemănătoare cu aceea a particulelor obţinute din medii bazice. În mediile foarte acide pulberile de zinc aproape că nu se pot obţine. În figura 20 particulele de zinc fotografiate au fost obţinute la densităţi de curent extrem de ridicate (aprox. 200 A/dm^2). Chiar în acest caz zincul se depunea în cea mai mare parte sub formă compactă. De aceea pulberile de zinc pe cale electrolitică se obţin din zincaţi şi soluţii neutre sau slab acide.

Din cele expuse anterior, rezultă că forma particulelor şi cristalizarea lor sînt influenţate accentuat de natura metalului şi pH-ul mediului în care sînt obţinute.

★

Datele experimentale expuse în această lucrare arată imposibilitatea interpretării unei serii de fapte legate de obţinerea electrolitică a pulberilor metalice, ţinînd seamă de teoriile existente asupra mecanismului de formare a depozitelor electrolitice disperse.

Problema de bază este aceea de a explica apariţia pulberilor metalice la potenţiale mai mari decît acelea care corespund apariţiei curentului limită şi mai mici decît acelea care corespund descărcării hidrogenului.

În nota următoare se va da o explicaţie acestei probleme fundamentale a formării electrolitice a pulberilor metalice pe baza unei ipoteze noi asupra mecanismului acestui proces, aplicînd unele principii ale mecanicii cuantice la fenomenele de electroliză.

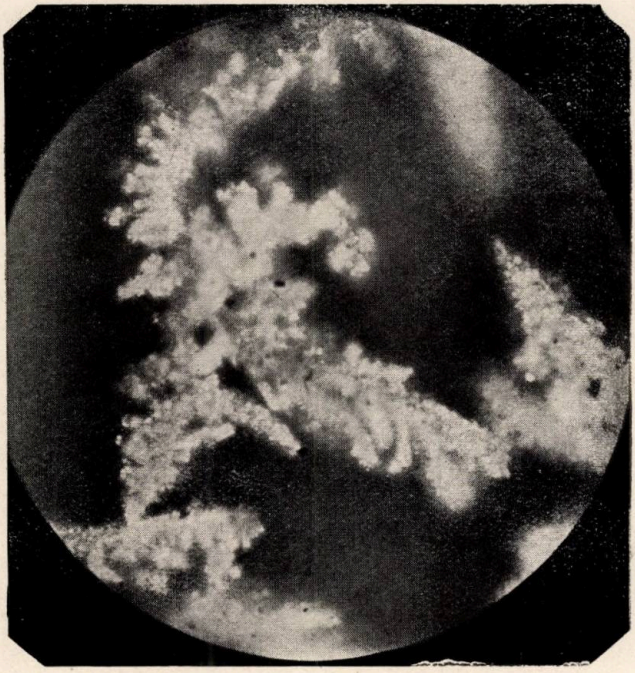


Fig. 11. — Microfotografia unei pulberi de cupru, obținută într-o soluție de $CuSO_4$ 30 g/l + H_2SO_4 150 g/l la 40 A/dm² și 25°C. Mărirea 480 ×.

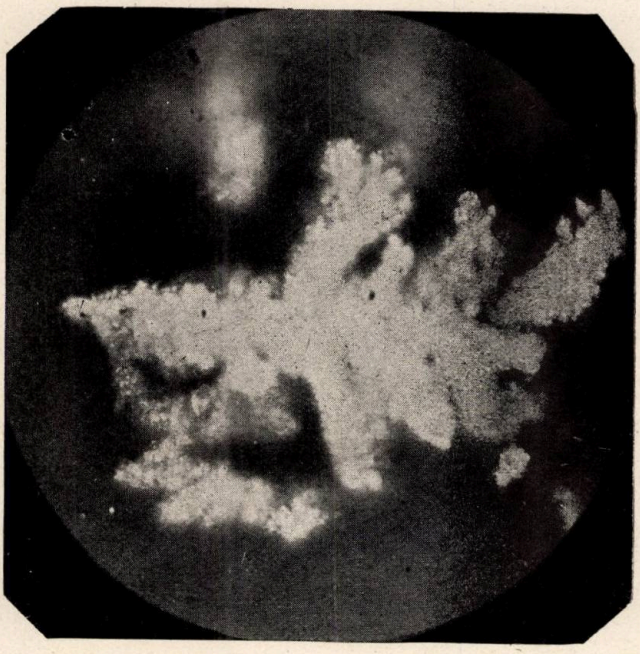


Fig. 12. — Microfotografia unei pulberi de cupru, obținută într-o soluție de $CuSO_4$ 20 g/l + H_2SO_4 150 g/l la 30 A/dm² și 25°C. Mărirea 480 ×.

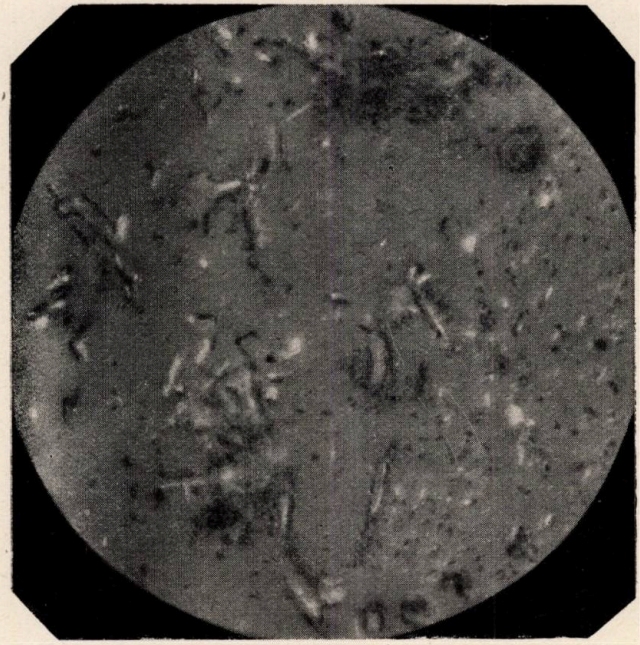
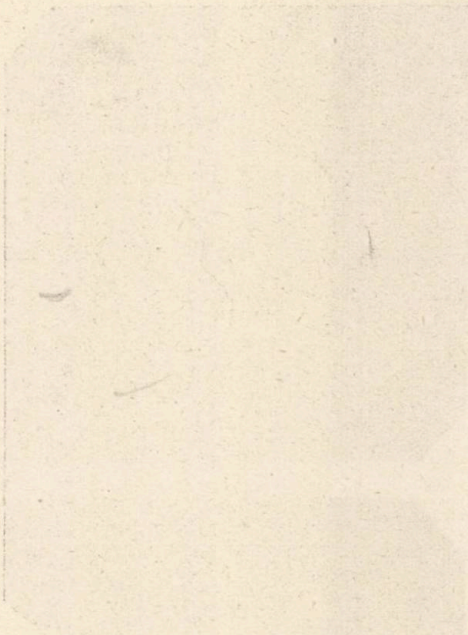


Fig. 13. — Microfotografia unei pulberi de cupru, obținută dintr-o soluție de $CuSO_4$ 6 g/l + NH_3 17 g/l la 5 A/dm² și 25 °C. Mărirea 480 ×.



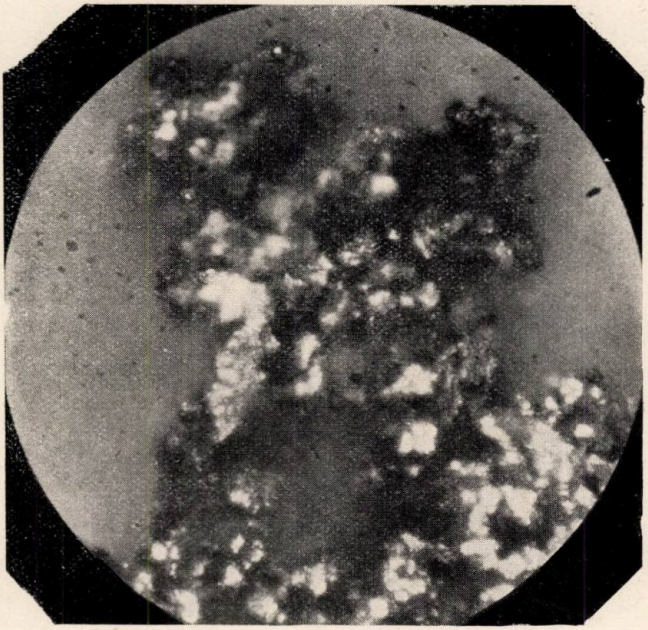


Fig. 14. — Microfotografia unei pulberi de aur, obţinută dintr-o soluţie de $HAuCl_4$ 10 g/l + HCl 150 g/l la 5 Ad/m² şi 25°C. Mărirea 480 ×.

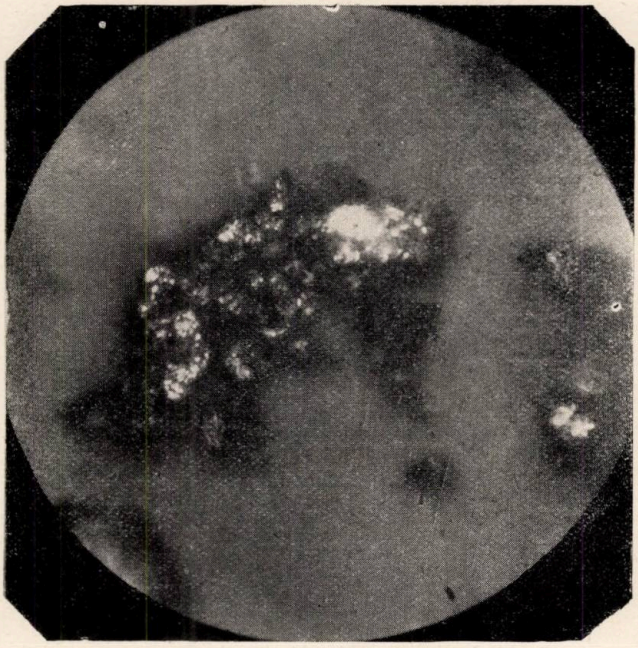


Fig. 15. — Microfotografia unei pulberi de aur, obţinută dintr-o soluţie de $HAuCl_4$ 10 g/l + 150 g/l HCl la 20 A/dm² şi 25°C. Mărirea 480 ×.

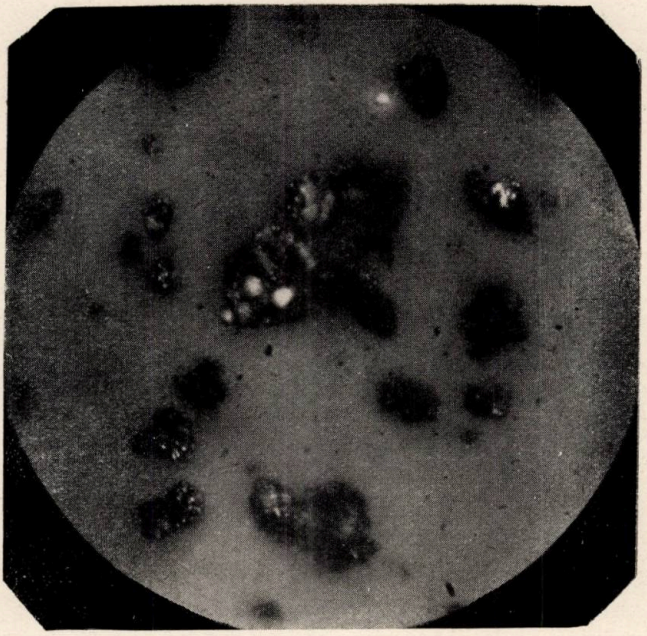


Fig. 16. — Microfotografia unei pulberi de aur, obținută dintr-o soluție de $HAuCl_4$ 10 g/l + HCl 150 g/l la 60 A/dm² și 25°C. Mărirea 480 ×.

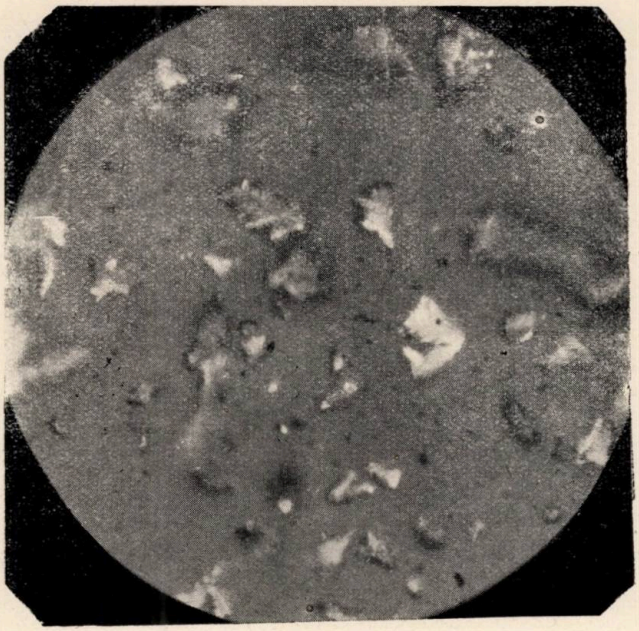


Fig. 17. — Microfotografia unei pulberi de cadmium obţinută dintr-o soluţie de sulfat de cadmiu şi acid sulfuric. Mărirea 480 ×.

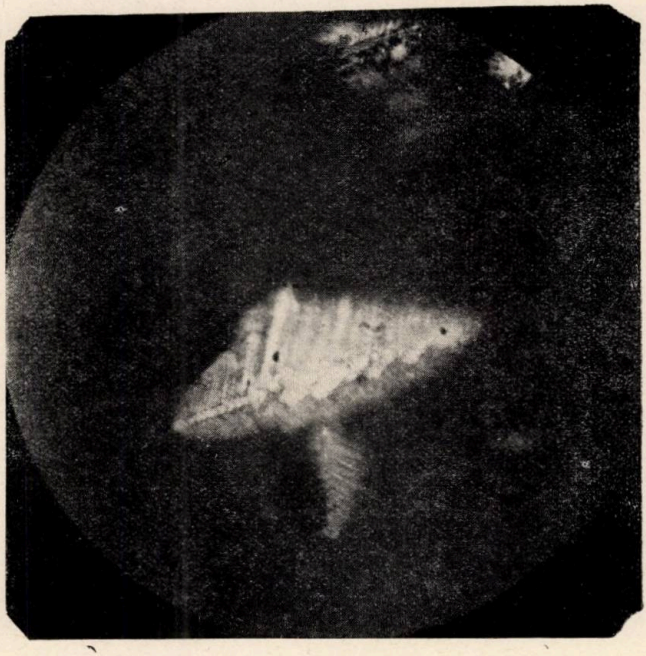
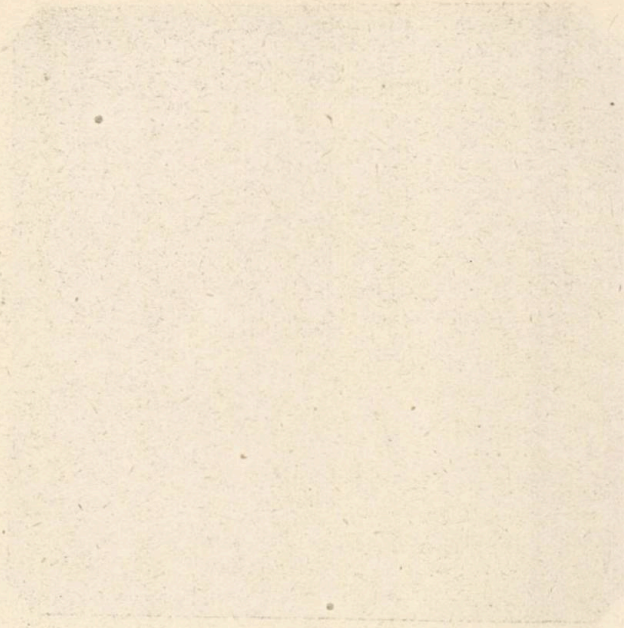


Fig. 18. — Microfotografia unei pulberi de zinc obţinută dintr-o soluţie de zincat de sodiu şi hidroxid de sodiu. Mărirea 480 ×.



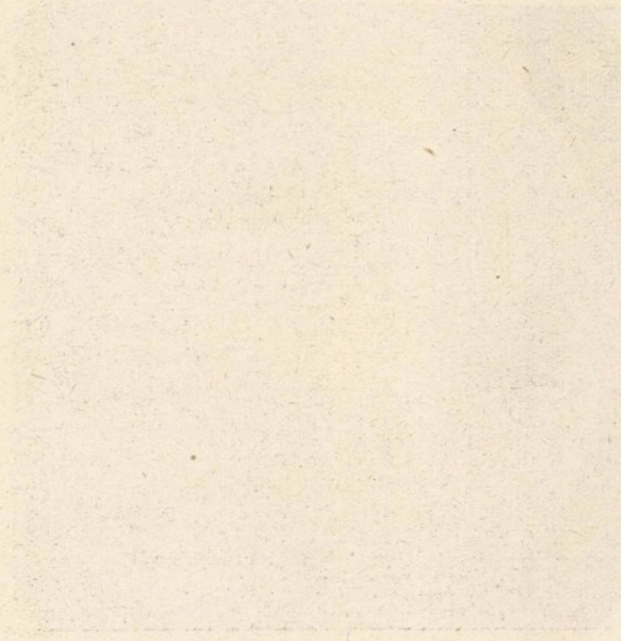


Fig. 19. — Microfotografia unei pulberi de zinc, obținută dintr-o soluție neutră de sulfat de zinc. Mărirea 480 ×.

Fig. 20. — Microfotografia unei pulberi de zinc, obținută dintr-o soluție puternic acidă de sulfat de zinc. Mărirea 86 ×.

CONCLUZII

1. S-a cercetat trecerea de la depunerea compactă la depunerea dispersă a unor metale în funcție de potențialul electrodului și nu în funcție de densitatea curentului.

2. S-a constatat experimental că trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă se produce la potențiale mai mari decît acelea care corespund apariției inițiale a curentului limită de difuziune și mai mici decît acelea care corespund descărcării hidrogenului. Acest fapt nu poate fi explicat pe baza teoriilor existente asupra mecanismului de formare a pulberilor metalice. Este infirmată mai ales teoria formării pulberilor metalice prin procesul secundar de reducere a ionilor metalici de către hidrogenul atomic.

3. Pentru fiecare metal există un potențial caracteristic, corespunzător trecerii de la depunerea compactă la cea pulverulentă.

4. Cercetările microfotografice au arătat că geometria regulată a pulberilor metalice și influența accentuată a pH-ului mediului din care sînt obținute pulberile, nu pot fi interpretate ținînd seamă de teoria epuizării filmului catodic, deoarece curenții de difuzie și convecție au un caracter dezordonat și analog în toate cazurile.

К ПОЛУЧЕНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе исследуется переход от компактного к порошкообразному электролитическому осаждению меди, золота и кадмия в зависимости от потенциала электрода. Одновременно были проведены микрофотографические исследования этих порошков.

Опытным путем было установлено, что порошок меди и золота образуется при большем потенциале, чем соответствующий началу предельного тока, и меньшем, чем потенциал, соответствующий выделению водорода. С другой стороны, микрофотографии, особенно цинка, показывают регулярность, которую невозможно приписать токам диффузии и конвекции, имеющим явно беспорядочный характер.

Так как эти опытные данные не могут быть объяснены ни одной из существующих теорий относительно механизма образования металлических порошков, необходима специальная интерпретация этого электрохимического процесса.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для снятия поляризационных кривых. *C*—поляризационная ячейка; S_e—сифоны для электролита; *Cal*—сравнительный электрод; *H*—промежуточные сосуды; *D*—пористые днафрагмы; *T*—термостат; *E*—переклю-

чатель для двух позиций; *I*—выключатель; *G*—гальванометр стрелочный; *Ac*—аккумулятор 2 в; *MM* — сопротивления в 11 110 ohm; E_n = нормальный элемент (Вестона): *S*—аккумуляторная батарея в 50 V; *P*—сопротивление потенциометрическое в 200 ohm; *R*—переменное сопротивление; *A*—амперметр.

Рис. 2. — Поляризационная кривая выделения меди из раствора 0,02 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 3. — Поляризационная кривая выделения меди из раствора 0,05 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 4. — Поляризационная кривая выделения меди из раствора 0,1 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 5. — Поляризационная кривая выделения меди из раствора 0,2 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 6. — Поляризационная кривая выделения золота из раствора 0,0885 N $HAuCl_4$ + 1 N HCl при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 7. — Поляризационная кривая выделения золота из раствора 0,2 N $HAuCl_4$ + 1 N HCl при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 8. — Поляризационная кривая выделения кадмия из раствора 0,05 N $CdSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 9. — Поляризационная кривая выделения кадмия из раствора 0,1 N $CdSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 10. — Поляризационная кривая выделения кадмия из раствора 0,2 N $CdSO_4$ + 1 N H_2SO_4 при 25° и перехода от компактного до порошкообразного осадка.

Рис. 11. — Микрофоторафия порошковой меди, полученой из раствора $CuSO_4$ 30 г/л + H_2SO_4 150 г/л, при 40 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 12. — Микрофотография медного порошка, полученного из раствора $CuSO_4$ 20 г/л + H_2SO_4 150 г/л, при 30 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 13. — Микрофотография порошковой меди, полученной из раствора $CuSO_4$ 6 г/л + NH_3 17 г/л, при 5 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 14. — Микрофотография золотого порошка, полученного из раствора $HAuCl_4$ 10 г/л + HCl 150 г/л, при 5 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 15. — Микрофотография золотого порошка, полученного из раствора $HAuCl_4$ 10 г/л + HCl 150 г/л, при 20 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 16. — Микрофотография золотого порошка, полученного из раствора $HAuCl_4$ 10 г/л + HCl 150 г/л, при 60 А/дм² и 25°. 480 ×.

Рис. 17. — Микрофотография кадмиевого порошка, полученного из раствора сульфата кадмия и серной кислоты. 480 ×.

Рис. 18. — Микрофотография цинкового порошка, полученного из раствора цинката натрия и гидрата окиси натрия. 480 ×.

Рис. 19. — Микрофотография цинкового порошка, полученного из нейтрального раствора сульфата цинка. 480 ×.

Рис. 20. — Микрофотография цинкового порошка, полученного из очень кислого раствора сульфата цинка. 86 ×.

SUR L'OBTENTION DES POUDRES MÉTALLIQUES PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

(RÉSUMÉ)

Dans la présente Note on étudie, pour les poudres de cuivre, d'or et de cadmium, le passage des dépôts compacts aux dépôts pulvérulents, en fonction du potentiel des électrodes. Des études microphotographiques de ces poudres ont été faites d'une manière concomitante.

On a établi, par voie expérimentale, dans le cas du cuivre et de l'or, que la poudre se forme à des potentiels supérieurs au commencement du courant limite et inférieurs au potentiel correspondant au dégagement de l'hydrogène. Par ailleurs, les microphotographies révèlent, surtout dans le cas du zinc, une régularité qu'on ne peut pas attribuer aux courants de diffusion et de convection, qui ont un caractère désordonné.

Ces faits expérimentaux ne pouvant être interprétés à l'aide des théories existantes sur le mécanisme de la formation des poudres métalliques, les auteurs en concluent à la nécessité de pousser plus avant l'étude du mécanisme de ce processus électro-chimique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation pour tracer les courbes de polarisation. C= cellule de polarisation ; S_e = siphons électrolytiques ; Cal = électrode de comparaison ; H = vases intermédiaires ; D = diaphragmes poreux ; T = thermostat ; E = commutateur à deux positions ; I=interrupteur ; G = galvanomètre à aiguille ; Ac = accumulateur de 2 V ; MM = boîtes de résistances de 11 110 ohms ; E_n = élément normal Weston ; S = batterie d'accumulateurs de 50 V ; P = résistance potentiométrique de 200 ohms ; R = résistance variable ; A = ampèremètre.

Fig. 2. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cuivre d'une solution de $CuSO_4$ 0,02 N + H_2SO_4 1 N, à 25°C et passage de la forme compacte à celle dispersée.

Fig. 3. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cuivre d'une solution de $CuSO_4$ 0,05 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui dispersé.

Fig. 4. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cuivre d'une solution de $CuSO_4$ 0,1 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 5. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cuivre d'une solution de $CuSO_4$ 0,2 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 6. — Courbe de polarisation lors de la séparation de l'or d'une solution de $HAuCl_4$ 0,0885 N + HCl 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 7. — Courbe de polarisation lors de la séparation de l'or d'une solution de $HAuCl_4$ 0,2 N + HCl 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 8. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cadmium d'une solution de $CdSO_4$ 0,05 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 9. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cadmium d'une solution de $CdSO_4$ 0,1 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 10. — Courbe de polarisation lors de la séparation du cadmium d'une solution de $CdSO_4$ 0,2 N + H_2SO_4 1 N à 25°C et passage du dépôt compact à celui pulvérulent.

Fig. 11. — Photomicrographie d'une poudre de cuivre, obtenue d'une solution de $CuSO_4$, 30 g/l + H_2SO_4, 150 g/l, à 40 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 12. — Photomicrographie d'une poudre de cuivre obtenue d'une solution de $CuSO_4$, 20 g/l, + H_2SO_4, 150 g/l, à 30 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 13. — Photomicrographie d'une poudre de cuivre, obtenue d'une solution de $CuSO_4$, 6 g/l, + NH_3, 17 g/l, à 5 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 14. — Photomicrographie d'une poudre d'or, obtenue d'une solution de $HAuCl_4$, 10 g/l, + HCl, 150 g/l, à 5 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 15. — Photomicrographie d'une poudre d'or, obtenue d'une solution de $HAuCl_4$, 10 g/l, + HCl, 150 g/l, 20 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 16. — Photomicrographie d'une poudre d'or, obtenue d'une solution de $HAuCl_4$, 10g/l, + HCl, 150 g/l, à 60 A/dm² et 25°C. Gr. 480 ×.

Fig. 17. — Photomicrographie d'une poudre de cadmium, obtenue d'une solution de de sulfate de cadmium dans de l'acide sulfurique. Gr. 480 ×.

Fig. 18. — Photomicrographie d'une poudre de zinc, obtenue d'une solution de zincate de sodium dans de l'hydroxyde de sodium. Gr. 480 ×.

Fig. 19. — Photomicrographie d'une poudre de zinc, obtenue d'une solution neutre de sulfate de zinc. Gr. 480 ×.

Fig. 20. — Photomicrographie d'une poudre de zinc, obtenue d'une solution fortement acide de sulfate de zinc. Gr. 86 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. Mylius u. Fromm, Ber., 1894, t. 27, p. 645; Z. anorg. Chem., 1897, t. 13, p. 157.
2. Foerster u. Seidel, Z. anorg. Chem., 1897, t. 14, p. 106; Foerster u. Günther, Z. Elektrochem., 1898, t. 5, p. 16; W. Sebborn, Trans. Farad. Soc., 1933, t. 29, p. 825.
3. M. Loşkarev, O. Gornostaleva i A. Kriukova, Jurn. Priklad. Him., 1946, t. 19, p. 793.
4. M. Loşkarev, A. Ozerov i N. Kudriavţev, Jurn. Priklad. Him., 1949, t. 3, p. 294; B. V. Drozdov, Jurn. Priklad. Him., 1955, t. 1, p. 45.
5. G. Wranglén, Electrical Eng. Series, 1950, t. 2, p. 69; J. Electrochem. Soc., 1950, t. 97, p. 353; Trans. Roy Inst. Technol., Stockholm, 1950, t. 37; V. P. Djons, *Osnovi poroşkovoi metalurghii*. 1940; B. A. Borok, M. Balşin şi A. Gavrilov, Soborn trudov NIIMAS, 1953, t. 3, p. 27.
6. N. Ibl, Helv. Chim. Acta, 1954, t. 137, p. 1149; N. Ibl, K. Killer a. G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 1956, t. 2, p. 492.
7. K. Gorbunova i A. Vagramian, DAN SSSR, 1934, t. 1, p. 1; K. Gorbunova i P. P. Dankov, Usp. Him., 1948, t. 17, p. 6; K. Gorbunova, T. Ivanovskaia i N. Sisakov, Jurn. Fiz. Him., 1951, t. 25, p. 8.
8. O. K. Kudra, Jurn. Fiz. Him., 1937, t. 9, p. 286; 1938, t. 12, p. 148; Kudrai Gitman, Jurn. Priklad. Him., 1947, t. 20, p. 605; 1948, t. 21, p. 327; *Elektroliticeskoe polucenie metaliceskih poroşkov*. Kiev, 1952.
9. N. Ibl a. G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 1953, t. 36, p. 2023; Loşkarev i Ozerov, Jurn. Fiz. Him., 1950, t. 6, p. 731; A. Ozerov, Jurn. Priklad. Him., 1953, t. 11, p. 1218.
10. V. P. Galuşko i E. E. Zavgorodniaia, Ukr. Him. Jurn., 1951, t. 342.

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE FABRICAȚIE A BANDAJELOR LA C. M. REȘIȚA

DE

R. MICULESCU

Laminorul de bandaje și discuri de la C. M. Reșița dispune de o instalație relativ modernă avînd o capacitate de producție, care este una dintre cele mai mari în sudestul Europei.

La acest laminor se lucrează din anul 1930 după o tehnologie, care și astăzi poate fi considerată ca modernă, întrucît în ultimul timp nu i s-au adus modificări esențiale.

Procesul tehnologic la acest laminor poate fi împărțit în două faze principale mari :

Faza I : cuprinde toate operațiile în legătură cu fabricația propriu-zisă a bandajelor și a discurilor.

Faza II : cuprinde toate operațiile în legătură cu tratamentul termic al bandajelor (în alte țări mai puternic industrializate, se tratează termic și discurile de roți de bandaje, ceea ce contribuie la îmbunătățirea calității lor ; la noi acest tratament termic nu se aplică).

SITUAȚIA ȘI TEHNOLOGIA ACTUALĂ DE FABRICAȚIE A BANDAJELOR

Bandajele de toate tipurile, deci atît bandajele de cale ferată normală (de vagoane, locomotive și tendere) cît și cele de cale îngustă inclusiv bandajele de tramvaie se fabrică astăzi din lingouri mari, a căror înălțime variază între 1700—2100 mm spre deosebire de trecut (înainte de anul 1930) cînd ele se fabricau din lingouri mici, de greutate diferită (între 120—600 kg/buc.) în funcție de tipul de bandaje fabricat. Dezavantajul acestor lingouri mici consta în următoarele :

— Turnarea diferitelor mărimi de lingouri a reclamat un parc inadmisibil de mare de lingotiere.

— Asamblarea acestor lingotiere în hala de turnare a oțelăriei în vederea turnării a reclamat un volum foarte mare de lucru.

— Scoaterea din lingotiere, manipularea inclusiv încărcarea lor, a reclamat de asemenea un volum foarte mare de lucru.

Rostogolirea lingourilor mici în formă de pară (fig. 1) în cuptoarele cu propulsie a fost dificilă.

— Datorită dispoziției cu totul arbitrare a retasurii de contracție (deseori foarte excentrică) bandajele fabricate din aceste lingouri pre-

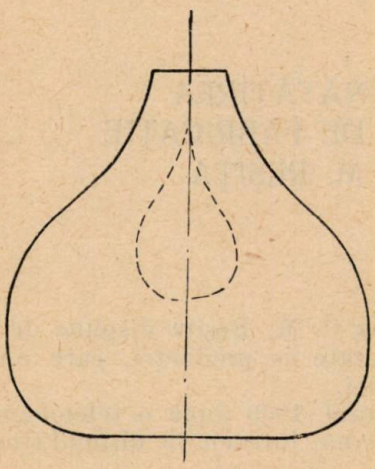


Fig. 1. — Lingou în formă de pară.

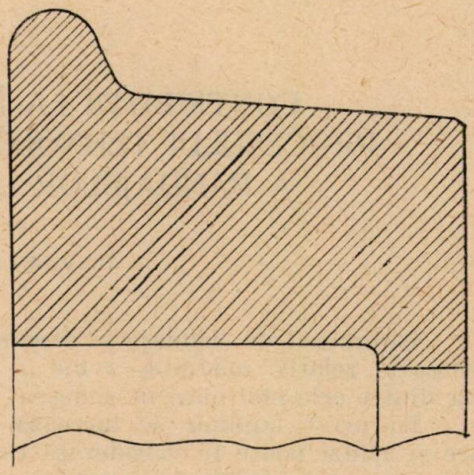


Fig. 2. — Bandaj cu urme de retasură.

zentau un permanent pericol pentru circulație din cauza defectelor de retasură din bandaje (fig. 2).

— Asupra consumului specific de oțel pe tona de bandaje bune a avut o influență negativă faptul că numărul tipurilor de lingouri fiind limitat, pentru bandajele de greutate apropiată se întrebuința același tip de lingou, astfel că bandajele de greutate ceva mai mică se fabricau cu o pierdere mai mare de material .

— Depozitarea lingourilor în formă de pară s-a făcut în condiții dificile, iar locul necesar trebuia să fie și el mai mare deoarece asemenea lingouri nu se puteau stivui la înălțimi mari.

Față de aceste mari dezavantaje ale lingourilor mici (denumite și lingouri individuale) ele prezentau *un singur avantaj indiscutabil* : la elaborarea și turnarea lor trebuia să se depună o grijă mai mică, lingourile nu erau sensibile la încălzire și mai ales la prima operație din procesul de fabricație, la așa-numita operație de refulare ele nu prezentau fisuri de natura celor despre care se va vorbi mai tîrziu, fisuri care dau naștere în mod inevitabil la rebuturi.

Datorită dezavantajelor mari mai sus-arătate s-au introdus în fabricație (în anul 1930) și se întrebuințează actualmente lingouri mari de forma celor arătate în figura 3 și anume două tipuri de lingouri :

— Lingoul mare cu dimensiunile ∅ 425/455 mm, H_{total} = 2005 mm; H_{mas} = 325 mm; greutatea ≈ 2100 kg/buc., de secțiune poligonală (24 laturi) destinat fabricării bandajelor de cale ferată normală pentru locomotive, tendere și vagoane.

— Lingoul mic cu dimensiunile ∅ 290/320 mm, H_{total} = 1750 mm; greutatea ≈ 900 kg/buc., de secțiune rotundă destinat fabricării bandajelor de cale ferată îngustă și de tramvaie.

Aceste lingouri mari se taie în calupuri la strunguri speciale de secționat și anume în funcție de greutatea bandajelor de fabricat, în două pînă la șapte calupuri.

Avantajele acestei metode de fabricație constau în următoarele:

— Din cauza greutății relativ mari a lingourilor și avînd numai două formate, parcul de lingotiere este mult mai redus.

— Asamblarea, respectiv pregătirea lingotierelor în vederea turnării reclamă un volum de lucru redus în hala de turnare a oțelăriilor.

— Prin secționarea și eliminarea părții dinspre maselotă, calupurile destinate fabricației bandajelor nu mai prezintă pericolul urmelor de retasură în secțiunea bandajelor.

— Prin dimensionarea justă și secționarea rațională a calupurilor, acestea vor avea o greutate corespunzătoare fiecărui tip de bandaj ce urmează a fi fabricat.

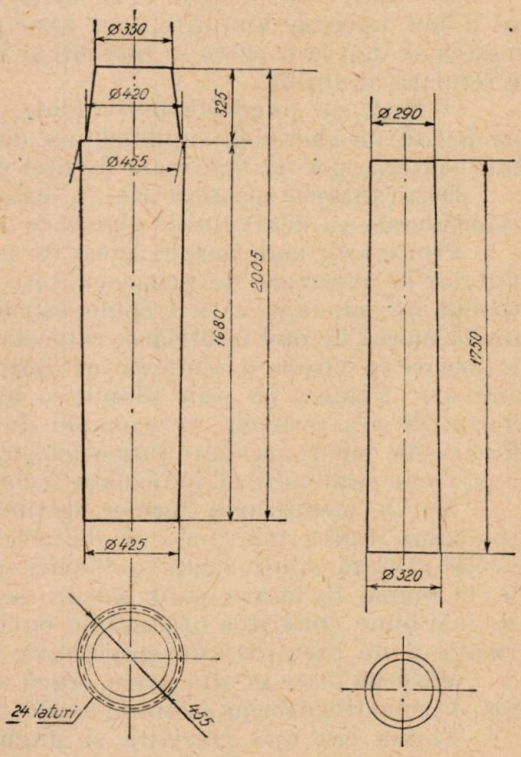


Fig. 3. — Lingouri mari pentru bandaje și discuri de roți.

— Din cauza formei aproape cilindrice a calupurilor, depozitarea și manipularea lor prezintă dificultăți mult mai mici, decît în cazul lingourilor în formă de pară.

Dezavantajele lingourilor mari constau în următoarele:

— Din cauza raportului relativ mare între lungimea și diametrul secțiunii medii a lingourilor, problema elaborării și turnării oțelului de bandaje este legată de dificultăți mult mai mari, decît la lingouri mici în formă de pară. După cum se știe în cazul oțelurilor calmate, raportul dintre înălțimea lingourilor (mai puțin înălțimea maselotei) și latura secțiunii medii are de obicei valori cuprinse între 3—3,5; spre deosebire de

aceasta, în cazul lingourilor de bandaje, acest raport ajunge la 5 și chiar peste 5. Evident că acest raport mare creează în oțelării probleme grele în special în ceea ce privește elaborarea și turnarea lingourilor. Aceste dificultăți se măresc, și datorită formei secțiunii lingourilor, care este aproape rotundă (poligonală cu 24 laturi) sau perfect rotundă, secțiune care este dezavantajoasă din punctul de vedere al sensibilității la fisurare în timpul operației de refulare a calupurilor.

În situația existentă la C. M. Reșița, cel mai mare procent de rebuturi îl dau defectele amintite, care apar pe lingouri înainte de prelucrare (acestea se dau la o parte la control) și în timpul prelucrării la operația de refulare amintită.

— Față de lingourile individuale, întrebuințarea lingourilor mari este legată de cheltuieli suplimentare datorită operației de secționare și unui consum specific mai mare de oțel pe tona de bandaje gata.

Dezavantajele sus-amintite au însă un caracter subiectiv și nu pot fi considerate ca dezavantaje obiective din următoarele motive :

Prin luarea unor măsuri adecvate la oțelărie, ca întrebuințarea unui material de încărcare de prima calitate, atenție deosebită la elaborarea oțelului de bandaje, care trebuie considerat ca cea mai importantă și dificilă marcă de oțel în oțelării, respectarea cu stricteță a instrucțiunilor de turnare la viteze și temperaturi optime, dezavantajele amintite pot fi eliminate. Evident că prin adoptarea unei forme de lingou de secțiune diferită de cea rotundă, de exemplu de formă ondulată sau poligonală, dificultățile pot fi atenuate într-o măsură oarecare, totuși linia de urmat în privința rezolvării ei judicioase trebuie să fie următoarea :

Nu în modificarea formei secțiunii lingoului, nici în micșorarea raportului dintre înălțimea și diametrul secțiunii medii a lingourilor trebuie căutată soluționarea problemei sensibilității la fisurare a lingourilor, ci numai în luarea unor măsuri severe de elaborare și turnare în cele mai bune condiții a oțelului de bandaje. Această afirmație este confirmată și de literatura de specialitate din străinătate.

Măsurile luate în altă parte, adică de exemplu la laminorul de bandaje, de a modifica forma secțiunii nu sînt raționale din următoarele motive:

Forma cea mai potrivită și singura indicată este forma rotundă, deoarece și forma produsului finit este tot rotundă. Această formă *este indispensabilă* în cazul cînd același tip de lingou servește și pentru fabricarea discurilor de roți laminate; forma ondulată sau poligonală dă naștere la șocuri inadmisibile în mecanismele laminorului, apoi influențează negativ forma finită a discului laminat, dînd naștere la rebuturi din cauza abaterilor dimensionale peste toleranțele admisibile.

În urma studiilor făcute recent este indicat :

Să se introducă în fabricație trei tipuri de lingouri, toate cu maselotă și cu secțiunea perfect rotundă și anume :

— un tip de lingou cu un diametru mediu de aproximativ 500 mm de înălțime corespunzător mai mică, micșorîndu-se sensibilitatea la fisurare în cazul bandajelor mari și grele de locomotive, la care în situația actuală înălțimea de refulare este relativ mare din cauza înălțimii mari a calupurilor grele;

— un tip de lingou cu un diametru mediu de aproximativ 400 mm pentru fabricarea bandajelor de vagoane cu o greutate medie de circa 300 kg/buc. și pentru fabricarea discurilor de roți laminate;

— un tip de lingou cu un diametru mediu de aproximativ 300 mm pentru fabricarea bandajelor de cale ferată îngustă și a bandajelor de tramvaie.

În ceea ce privește dezavantajele legate de cheltuielile mai mari de fabricație în cazul întrebuințării lingourilor mari, acestea sînt aparente, dacă se ține seama de siguranța exploatării respectiv a circulației și de calitatea superioară a bandajelor fabricate după această metodă.

Un alt dezavantaj în procesul de fabricație a bandajelor constă în încălzirea insuficientă a calupurilor din cauza instalației necorespunzătoare de încălzire. Soluția cea mai indicată pentru rezolvarea acestei probleme constă în instalarea unui cuptor modern tip carusel, deci a unui cuptor rotativ de construcție similară cuptorului-carusel de la bancul de tras țevi al uzinelor „Republica" din București. Un asemenea cuptor va permite — în afară de încălzirea uniformă a calupurilor — și o mecanizare avansată a operațiilor de deservire a cuptorului. Actualmente rostogolirea calupurilor se face manual, cu ajutorul unor rîngi introduse prin deschiderile laterale ale cuptorului cu propulsie de către muncitori-cuptorari, care depun o muncă istovitoare în acest scop. Pentru a putea trece însă într-un viitor apropiat la tipul de cuptor-carusel trebuie să se construiască un al doilea cuptor cu propulsie de construcție similară celui existent, prevăzut cu o instalație completă de reglare automată a arderii. În locul cuptorului actual se va putea instala apoi cuptorul tip carusel și în felul acesta se va reduce la minimum sau se va elimina chiar complet oprirea fabricației în vederea acestei reconstrucții.

Un cuptor tip carusel de dimensiuni mai mici este indicat și în locul cuptorului actual tip cameră pentru încălzirea inelelor de bandaje brut forjate.

O atenție deosebită comportă tratamentul termic al bandajelor.

Tratamentul termic al bandajelor are o importanță primordială datorită caracteristicilor mecanice înalte pe care trebuie să le aibă materialul bandajelor. Aceste caracteristici înalte și anume rezistența de rupere, alungirea relativă, gîtuirea relativă și reziliența ridicate trebuie să ducă la o siguranță deplină de circulație.

Bandajele din fiecare șarjă sînt supuse unor încercări severe; în acest scop un număr de 2 % este supus probelor de șoc și probelor de rezistență inclusiv reziliență. Bandajele trebuie să prezinte în afară de aceasta o structură uniformă pe secțiune și să fie lipsite de tensiuni interne, care ar putea compromite rezistența lor la șocuri în timpul circulației.

În situația actuală, tratamentul termic prezintă anumite deficiențe, care trebuie eliminate prin măsuri adecvate.

Instalația actuală de tratament termic constă din:

— 5 cuptoare electrice în formă de clopot pentru bandaje pînă la ⌀ 1200 mm.

— 2 cuptoare electrice mari pentru bandaje de locomotive,

— 1 cuptor tip cameră cu vatră mobilă,

— 1 bazin de răcire, în care se realizează răcirea bandajelor direct de la temperatura finală de laminare la o temperatură de circa 450°C. După această răcire urmează revenirea bandajelor în cuptoarele sus-arătate.

Metoda actuală și tratamentul termic trebuie să fie perfecționate și instalația actuală trebuie să fie reconsiderată în lumina realizărilor de la alte instalații similare din străinătate.

În figura 4 se arată instalația reconsiderată.

La alegerea unităților noi de tratament termic s-a avut în vedere și obiectivul economicității, înlocuind cuptoarele electrice actuale cu cuptoare cu semimuflă încălzite cu păcură sau mai tîrziu cu gaz metan. Aceste cuptoare permit încălzirea în condiții bune a bandajelor la un preț de cost mai redus al tratamentului termic.

Dimensionarea, respectiv alegerea numărului de cuptoare s-a făcut luînd ca bază o producție zilnică de circa 150 t bandaje normale de vagoane, respectiv o producție de bandaje de locomotive de circa 85 t/zi.

Procesul tehnologic preconizat constă din următoarele faze și operații :

— Răcirea bandajelor imediat după laminare și de la temperatura de laminare (850. . . 900°C) într-un bazin cu apă la o temperatură de circa 500. . . 550°C timp de 40. . . 50 s în funcție de tipul bandajului.

— Stivuirea bandajelor astfel răcite într-o groapă de stivuire pentru egalizarea și menținerea temperaturii bandajelor pînă la încărcarea lor în cuptoarele semimuflă, respectiv în gropile de răcire lentă înainte de încărcarea lor în cuptoarele semimuflă.

Pentru răcire lentă s-au prevăzut 12 gropi și anume 6 gropi cu ⌀ 1500 mm și 6 gropi cu ⌀ 2500 mm.

Pentru tratamentul termic al bandajelor s-au prevăzut 8 cuptoare cu semimuflă și anume 4 cuptoare cu ⌀ 1500 mm, 2 cuptoare cu ⌀ 2000 mm și 2 cuptoare cu ⌀ 2500 mm.

Numărul cuptoarelor necesare a fost determinat pe baza următoarelor considerații :

S-a admis că două treimi din cantitatea totală de tratat termic se încarcă în stare caldă în cuptoarele semimuflă și că durata de încălzire la temperatura de călire este în cazul acesta de 3,75 ore, iar o treime se încarcă în stare rece, durata de încălzire în acest caz fiind de 6 ore. Durata medie de încălzire la temperatura de călire (850. . . 900°C) se calculează din

$$0{,}67 \times 3{,}75 + 0{,}33 \times 6{,}0 = 4{,}5 \text{ ore},$$

pentru o stivă de 22 bandaje normale de vagoane a 300 kg cîte încap într-un cuptor-semimuflă.

În aceleași cuptoare se va face și operația de revenire, pentru care s-a considerat că 80 % se vor încărca în stare caldă, iar 20 % în stare rece. Durata medie de încălzire la temperatura de revenire (600. . . 630°C) se calculează din

$$0{,}80 \times 3{,}75 + 0{,}20 \times 6{,}0 = 4{,}2 \text{ ore}.$$

Durata tratamentului termic complet (călire + revenire) pentru o stivă de 22 bandaje normale de vagoane a 300 kg va fi deci

$$4{,}5 + 4{,}2 = 8{,}7 \text{ ore.}$$

Productivitatea unui cuptor-semimuflă va fi

$$\frac{22 \times 0{,}300}{8{,}7} = 0{,}76 \text{ t/h.}$$

Pentru tratarea termică a 150 t bandaje, cîte se fabrică zilnic, vor fi necesare deci aproximativ 8 cuptoare.

În cazul bandajelor de locoomotive, producția zilnică este de aproximativ 85 t. Pentru tratarea termică a acestei cantități, admițînd că într-un cuptor-semimuflă se încarcă 18 bandaje a 450 kg și că durata de tratament este aceeași ca mai sus, la o productivitate orară a unui cuptor de

$$\frac{18 \times 0{,}450}{8{,}7} = 0{,}93 \text{ t/h,}$$

vor fi necesare

$$n = \frac{84}{24 \times 0{,}93} = 3{,}76 \approx 4 \text{ cuptoare mari.}$$

Deoarece se fabrică alternativ bandaje normale de vagoane și bandaje de locomotivă, s-au ales

— 2 cuptoare mari ⌀ 2500 mm,
— 2 cuptoare mijlocii ⌀ 2000 mm,
— 4 cuptoare mici ⌀ 1500 mm,

după cum s-a arătat mai sus.

Deoarece ritmul de laminare este mai intens decît ritmul de tratare termică, trebuie să se prevadă posibilitatea unui depozit tampon înainte de tratamentul de călire. Depozitul cel mai potrivit ar putea fi format din niște gropi adînci circulare, în care să se păstreze cît mai bine căldura remanentă din bandaje după răcirea lor la 500°C în bazinul de răcire despre care s-a vorbit.

Numărul acestor gropi de răcire se stabilește în felul următor :

Ritmul cel mai intens de laminare dă o producție de circa 180 t/zi bandaje normale de vagoane lucrînd 16 ore fără întrerupere (regim de 2 schimburi).

În aceste 16 ore s-ar putea trata termic

$$0{,}76 \times 16 \times 8 = 98 \text{ t bandaje.}$$

Diferența de $180 - 98 = 82$ t ar trebui stocată în gropile de răcire lentă amintite.

Capacitatea unei gropi fiind de

$$22 \times 0{,}3 = 6{,}6 \text{ t}$$

rezultă că este nevoie de un număr de

$$\frac{82}{6,6} \approx 12 \text{ gropi.}$$

În cazul bandajelor de locomotive, ritmul cel mai intens de laminare a fost admis la

105 t/zi (16 ore, regim de 2 schimburi).

Cuptoarele mari de tratament termic pot prelucra în acest timp

$$0,93 \times 16 \times 4 = 60 \text{ t.}$$

Capacitatea gropilor de răcire mari trebuie să acopere diferența, adică

$$105 - 60 = 45 \text{ t.}$$

Capacitatea de primire a unei gropi adînci mari fiind de

$$18 \times 0,45 = 8,1 \text{ t}$$

rezultă că numărul de gropi mari trebuie să fie de

$$\frac{45}{8,1} \cong 5,6.$$

În consecință s-au ales 6 gropi mari de răcire lentă (⌀ 2500 mm) și gropi mici (⌀ 1500 mm) considerînd că atunci cînd se laminează numai bandaje normale de vagoane, acestea vor putea fi răcite și în gropile mari.

Pentru a crea un depozit tampon între operația de călire și cea de revenire, s-au prevăzut în plus 4 gropi de răcire lentă după călire.

Procesul tehnologic de tratament termic se va desfășura în felul următor :

Imediat după laminare, bandajele se transportă de la laminor cu ajutorul unor macarale cu braț rotativ în dreptul bazinului de răcire ; aici se depun pe o platformă, care este coborîtă apoi în bazinul cu apă. În acest bazin se produce o răcire bruscă a bandajelor de la temperatura de 850. . . 900°C (care se controlează cu ajutorul unui pirometru optic) pînă la circa 500. . . 550°C timp de 40 . . . 50 s.

Durata de răcire se alege și se stabilește în funcție de tipul bandajului tratat.

După această răcire, bandajele se introduc într-o groapă de egalizare și păstrare a căldurii lor remanente. După ce s-a obținut în această groapă o stivă de 18. . . 20 bandaje, acestea se scot cu ajutorul unui dispozitiv special și se încarcă în cuptoarele semimuflă pentru tratamentul termic propriu-zis (călire urmată de revenire). În cazul cînd nu este liber nici un cuptor, stiva respectivă se va încărca în una din gropile de răcire lentă despre care s-a vorbit mai sus.

După aceasta urmează tratamentul termic propriu-zis, care constă din călire (de la temperatura de 850 .... 900°C) în apă și revenire la temperatura potrivită pentru analiza dată.

Călirea se execută într-un bazin cu apă caldă de minimum 30°C.

Răcirea în acest bazin se face pînă la 300... 350 °C, după care urmează fie imediat operația de revenire la 600... 640°C, fie depunerea stivei într-o groapă în cazul cînd nu este liber nici un cuptor-semimuflă.

După revenire, răcirea se face în aer liniștit pe pardoseala halei. Pe baza tratamentului termic sus-indicat și cu ajutorul instalației preconizate, se vor putea obține caracteristici mecanice superioare celor obținute în prezent, deci se va putea realiza o calitate superioară, care va face față nevoilor crescînde și solicitărilor din ce în ce mai mari ale materialului nostru rulant.

К ВОПРОСУ ОБ УЛУЧШЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА БАНДАЖЕЙ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ РЕШИЦА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Вопрос улучшения качества и термической обработки при производстве бандажей как в прошлом, так и в последнее время, является одним из предметов исследований и затруднительных испытаний, занимавших Металлургический Комбинат в Решице.

От производства бандажей из индивидуальных слитков в 1930 году перешли на их производство из больших слитков, обработанных на специальных станках. Этот метод отмечает значительный прогресс по линии улучшения качества, так как он надежно устраняет опасность включения остатков осадочной раковины в сечении бандажа.

Кроме того, изучалась возможность улучшения механических свойств материала (сопротивление на разрыв, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость и испытание на удар применением соответствующей термической обработки.

Мгновенное охлаждение бандажей в бассейне воды сразу же после прокатки, приблизительно до 500 ... 600°, за которым следует закалка и отпуск, значительно улучшает их механические свойства.

В работе указывается способ расчета как новой установки, так и бассейна для медленного охлаждения, необходимых при соответствующей термической обработке.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Грушевидный слиток.
Рис. 2. — Бандаж со следами осадочной раковины.
Рис. 3. — Большие слитки для бандажей и колесных дисков.
Рис. 4. — Бандажный стан.

CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION DU PROCESSUS TECHNOLOGIQUE DE FABRICATION DES BANDAGES, AU COMBINAT MÉTALLURGIQUE REŞIŢA

(RÉSUMÉ)

Le problème de l'amélioration de la qualité et du traitement thermique lors de la fabrication des bandages a fait l'objet de laborieuses études et recherches, par le passé et ces derniers temps, au Combinat Métallurgique de Reşiţa.

De la fabrication des bandages à partir de lingots individuels, on est passé en 1930 à leur fabrication à partir de grands lingots sectionnés sur des tours spéciaux. Cette méthode marque un progrès remarquable dans le sens de l'amélioration de la qualité, par l'élimination certaine du danger d'englober des restes de retassure dans la section du bandage.

On a étudié en outre la possibilité d'améliorer les caractéristiques mécaniques (résistance à la rupture, à l'allongement, à la striction, à la résilience et à l'épreuve au choc) par un traitement thermique approprié.

Le brusque refroidissement des bandages jusqu'à environ 500 à 600°C, dans un bassin d'eau, immédiatement après le laminage, suivi de trempe et de revenu, améliore considérablement les caractéristiques mécaniques.

L'article donne des indications sur l'agencement et les dimensions de la nouvelle installation de traitement thermique, avec les fosses pour le refroidissement lent, nécessaires pour obtenir un traitement thermique approprié.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Lingot piriforme.
Fig. 2. — Bandage portant des traces de retassure.
Fig. 3. — Grands lingots pour bandages et disques de roues.
Fig. 4. — Laminoir à bandages.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Puppe, *Walzwerkswesen*, J. Springer, Berlin, 1939, p. 447.
2. A. M. Astahov, V. A. Goncearenko i N. B. Rosenfeld, *Compleksnaia mehanizaţia proţessov prokatnogo proizvodstva*. Metallurghizdat, Moscova, 1954, p. 1.

STUDIU ASUPRA VALORIFICĂRII GABROURILOR DE LA CIUNGANI

DE

A. IANU, D. TOTOESCU, A. STECLACI şi V. BĂDICĂ

Pentru completarea rezervelor de minereuri de fier se pune şi la noi în ţară problema valorificării de minereuri mai sărace care însă nu se pot prelucra în furnalele înalte.

În lucrarea de faţă s-au studiat posibilităţile de valorificare a gabrourilor de la Ciungani, care s-ar putea considera ca minereuri sărace. Avînd în vedere că în afară de fier, ele mai conţin şi titan, iar parte dintre ele cantităţi mici de vanadiu, s-a urmărit elaborarea unui procedeu care să permită şi o eventuală extragere a acestor două elemente.

I. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A MINEREURILOR STUDIATE

În tabloul nr. 1 redăm analiza chimică a probelor de minereu ce au fost studiate în această lucrare.

Tabloul nr. 1

Proba nr.	Fe %	TiO_2 %	V_2O_5 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Cr_2O_3 %	MnO %	CaO %	MgO %	P_2O_5 %	S %	P.C. %
1 *)	14,62	7,50	0,038	37,90	11,60	urme	0,42	12,60	7,40	0,07	0,98	1,60
2 *)	7,00	1,17	0,029	31,90	18,20	urme	0,36	10,50	6,20	0,13	0,30	1,10
3 *)	33,57	6,80	urme	23,80	3,10	0,66	0,84	7,20	6,45	0,05	2,00	1,70
4 **)	13,64	4,80	0,069	39,40	17,10	0,12	0,48	10,90	6,95	0,055	0,32	1,70

*) Aceste probe au fost prelevate de tov. geolog V. Lucca.
**) Această probă ne-a fost pusă la dispoziţie de Comitetul geologic.

Proba nr. 1 este un eşantion colectat dintr-o galerie veche redeschisă din Căzăneşti, denumită galeria Trustului; proba s-a luat dintr-o zonă mineralizată cu magnetit, în contact cu cea a gabrourilor titanifere.

Proba nr. 2 este un eşantion luat din zona de contact a unei galerii vechi redeschise, în Valea Cireşoaia din satul Căzăneşti.

Proba nr. 3 este un eşantion colectat pe cursul inferior al Sorbului din Comuna Ciungani, reprezentînd o ivire mică.

Proba nr. 4 reprezintă media dintr-o cantitate mai mare de minereu, extrasă prin foraj cu ocazia explorărilor făcute de ISEM, pentru a se verifica calitatea materialului din rezervele disponibile mai însemnate. Probele nr. 1, nr. 2 şi nr. 3 s-au studiat pentru a vedea variaţiile posibile în compoziţia chimică a acestor minereuri şi de aceea ele s-au prelevat din zone cît mai diferite.

Din punct de vedere mineralogic aceste zăcăminte fac parte din clasa titano-magnetitelor [1]. Mineralele metalice care însumează de exemplu în proba nr. 4 circa 20 % din masa gabroului sînt reprezentate prin magnetit vanadifer, titano-magnetit, ilmenit, magneto-ilmenit, oxizi de tipul Fe_2O_3 şi sulfuri ca : pirită, pirotină, marcasită şi calcopirită. Restul masei este format din feldspaţi, plagioclaşi bazici, hornblende, diopsid, clorit şi calcit etc.

Dacă luăm în considerare proba nr. 4, care reprezintă în orice caz media unor rezerve existente mai importante, atunci conţinutul lor scăzut de fier (13,64 %) s-ar putea compensa prin extragerea titanului şi eventual a vanadiului.

II. CONSIDERAŢII ASUPRA POSIBILITĂŢII DE VALORIFICARE A GABROURILOR

Valorificarea gabrourilor nu se poate face după procedeele uzuale în furnalul înalt, datorită conţinutului redus şi variabil de oxizi de fier şi conţinutului ridicat de silice.

Afară de aceasta, conţinutul ridicat de titan îngreunează procesele care au loc în furnalul înalt, deoarece prin reducere o parte din titan se acumulează pe fundul furnalului sub formă de carbură de titan [2].

Linia justă pentru valorificarea acestor rezerve de materii prime ar fi concentrarea lor prealabilă, însă din cauza durităţii lor mari cheltuielile lor de măcinare ar fi ridicate, iar datorită gradului de dispersie avansat al componenţilor mineralogici, randamentul de concentrare ar fi scăzut. În consecinţă, este problematică posibilitatea de concentrare economică a gabrourilor de la Ciungani, fapt care s-a verificat în parte şi prin unele studii anterioare*).

Avînd în vedere compoziţia chimică a acestor minereuri, precum şi dispersia fină a componenţilor lor, am studiat posibilitatea de valorificare a lor în stare păstoasă după procedeul Krupp-Renn [3]. Acest

*) Vezi *Studiul ICEMET asupra concentrării gabrourilor.*

procedeu se aplică în mod obișnuit la minereuri sărace de fier și cu un conținut ridicat de silice.

Spre deosebire de concentrare, în procesul care are loc se reduce aproape tot fierul, independent de compoziția mineralogică a materiei prime. În ceea ce privește celelalte elemente care nu se întîlnesc în minereuri obișnuite și anume titanul și vanadiul [4] acestea nu se reduc decît într-o proporție neglijabilă ca și siliciul.

Aplicarea procedeului Krupp-Renn la minereuri silicioase se bazează pe formarea unui eutectic cu o temperatură de topire de 1160°C (23,3 % CaO, 14,7 % Al_2O_3 și 62,0 % SiO_2) între silicatul monocalcic, anortită ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) și tridimit (SiO_2), în sistemul ternar $CaO-Al_2O_3.-SiO_2$ [5]. Aceste zguri au o viscozitate ridicată, mai ales datorită conținutului ridicat de silice, fapt care permite plutirea granulelor de fier redus, în zgura formată și aglomerarea lor sub formă de lupe.

Problema fundamentală care ne-a preocupat în acest studiu a fost posibilitatea de a obține, preferabil fără nici un fel de adaosuri, zguri cu o viscozitate corespunzătoare în limitele de temperatură în care să fie posibilă aplicarea procedeului Krupp-Renn. În acest scop, am calculat compoziția chimică teoretică a zgurii ce ar putea rezulta din cele 4 probe de minereuri arătate în tabloul nr. 1. Calculul s-a făcut avînd în vedere numai componenții principali ai minereului care ar fi format zguri după reducerea fierului, prin prelucrarea materiei prime fără nici un fel de adaosuri. În tabloul nr. 2 sînt redate compozițiile zgurilor posibile, rezultate din calcul.

Tabloul nr. 2

Proba nr.	Compoziția chimică, %					Raport molar $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+TiO_2}$	Observații
	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2		
1	16,34	9,61	15,06	49,22	9,74	0,56	—
2	11,94	7,08	20,62	59,00	1,36	0,41	—
3	15,22	3,02	6,55	50,27	14,36	0,60	—
4	13,75	8,77	21,58	49,72	6,18	0,51	Probă medie reprezentativă

Din tabloul nr. 2 rezultă în primul rînd, că, deși s-a pornit de la materii prime cu compoziții foarte diferite, după reducerea fierului zgurile rezultate au o compoziție chimică foarte apropiată. Cele mai mari variații se observă la conținutul de titan și anume : cu cît minereul este mai bogat în fier, cu atît mai mare va fi conținutul de bioxid de titan în zgura rezultată. La ceilalți componenți ai zgurilor se constată că silicea se găsește într-o proporție aproape constantă (circa 50 %), iar conținutul de calce, magnezie și alumină din diferite zguri considerate în parte, sînt apropiate între ele.

Obținerea unor zguri atît de omogene, din punct de vedere al compoziției chimice din probe atît de diferite, verifică faptul că sterilul are o

compoziţie aproape constantă, şi chiar dacă nu s-a experimentat pe probe medii perfect reprezentative, rezultatele obţinute vor fi valabile pentru majoritatea varietăţilor de gabrouri de la Ciungani.

În tabloul nr. 2 figurează şi raportul molar indicile de bazicitate $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + TiO_2}$ care este de aproximativ 0,5; acţiunea bioxidului de titan s-a asimilat cu cea a silicei pentru a vedea astfel abaterea lor faţă de zgurile în procedeul Krupp-Renn, în care acest raport este deobicei mic, putîndu-se apropia de 0,1.

Se constată că aceste zguri sînt, în general, mai acide decît cele de furnal înalt şi mult mai bazice decît cele utilizate în procedeul de separare a fierului în stare păstoasă.

Prin urmare, aceste zguri se deosebesc de cele obişnuite de la procedeul Krupp-Renn printr-un indice de bazicitate mai mare şi printr-un conţinut mai ridicat de alumină, magnezie şi bioxid de titan. Totuşi, dacă în aceste zguri, avînd indicele de bazicitate de aproximativ 0,5, vom asimila acţiunea magneziei cu cea a calcei, iar a bioxidului de titan cu cea a silicei, atunci în sistemul ternar $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ [5] ne vom găsi în acelaşi cîmp de parageneză (silicat monocalcic-anortită-tridimit) cu a zgurilor Krupp-Renn : aşadar şi în cazul zgurilor noastre trebuie să se formeze eutectic cu o temperatură de topire apropiată de 1 160°C, adică de cea a eutecticului din cîmpul de parageneză menţionat mai sus.

Totuşi, avînd în vedere că în aceste zguri intervin o serie de parametri necunoscuţi şi unele deosebiri esenţiale între zgurile Krupp-Renn obişnuite şi acelea care ar putea rezulta prin tratarea gabrourilor, comportarea lor s-a verificat prin probe experimentale.

III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În această parte a prezentei lucrări s-a studiat comportarea gabrourilor de la Ciungani şi a zgurilor care rezultă după reducerea fierului, fiind supuse la un tratament de reducere între 1 100—1 300°C, fără nici un fel de adaosuri.

Ca materii prime s-a utilizat gabrourile a căror compoziţie chimică este arătată în tabloul nr. 1. Drept agent reducător s-a utilizat cocs de petrol cu un conţinut de cenuşe sub 2% pentru ca în zgura formată să se introducă cît mai puţine substanţe străine [6]. Încercările de reducere s-au făcut pe probe statice alcătuite fie din bucăţi mari de gabrouri nemăcinate, fie din corpuri de probă modelate sub formă sferică cu un diametru de 20—30 mm din pulbere măcinată şi umezită. Modelarea s-a făcut manual din material măcinat, umezit şi trecut prin sita de 4 900 och/cm^2. Corpurile de probă, respectiv bucăţile nemăcinate, s-au îngropat în bucăţi de cocs de petrol introduse în creuzete de şamot închise etanş cu capace şi mortar de şamot. Încălzirea s-a făcut într-un cuptor electric cu reglaj automat de temperatură, timp de 3 ore la 1 100, 1 200 şi 1 300°C. Despachetarea creuzetelor s-a făcut de-abia după răcire.

În raport cu temperatura de ardere și apariția fazei lichide, corpurile de probă pot prezenta un aspect pulverulent, sinterizat (cînd mai posedă o anumită porozitate) sau vitrifiat (cînd nu prezintă decît o porozitate neglijabilă), avînd o tendință mai mare sau mai mică de aglomerare a fierului.

Se consideră că zgurile sînt cu atît mai corespunzătoare cu cît intervalul dintre temperatura de sinterizare și scurgere a probelor pe fundul creuzetului este mai mare și cu cît în acest interval are loc o aglomerare de granule mai mari de fier redus.

Este interesant faptul că chiar la probe statice poate avea loc formarea unor granule mari de fier, demonstrînd astfel mai bine chiar anumite calități ale zgurilor în comparație cu probele dinamice care sînt mai greu de realizat în laborator [6].

După aspect, cu mici variații, toate cele 4 feluri de gabrouri a căror analiză este arătată în tabloul nr. 1 și cu care s-au făcut multe serii de încercări s-au comportat asemănător.

— La 1 100°C corpurile de probă sînt sinterizate, iar fierul este redus sub formă de granule fine și după măcinare se poate separa de restul masei sub formă de pulberi fine.

— La 1 200°C corpurile de probă sînt deja vitrifiate, deformate și au suferit o contracție puternică. Se observă un început de aglomerare și chiar de expulzare a granulelor de fier reduse din masa vitrifiată, care după separare magnetică au dimensiuni sensibil mai mari.

— La 1 300°C, corpurile de probă sînt vitrifiate, total deformate, totuși nu sînt scurse. Se observă formarea frecventă de granule mai mari de fier cu un diametru de cîțiva mm, fie în interiorul, fie la suprafața corpurilor de probă. La unele probe însă fierul nu se adună sub formă de granule, ci se găsește sub forma unei pojghițe la suprafața corpului de probă.

Cantități mai mari din materialul provenit din proba de minereu nr. 4 s-au tratat și la 1 250°C, iar rezultatele obținute au fost analoge cu cele de la 1 300°C. La aceste probe s-a făcut și analiza fierului și a zgurii rezultate. Separarea fierului de zgură s-a făcut pe cale magnetică. În tabloul nr. 3 sînt date rezultatele analizelor părții metalice rezultate din minereul nr. 4 a cărui analiză este dată în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 3

Proba nr.	Temp. de încălzire	Analiza chimică a fierului rezultat, %							Conținutul de Fe_2O_3 în zgură %	Randamentul de extragere a fierului %
	°C	C	Si	Mn	P	S	Ti	V		
1	1 250	0,40	2,9	1,80	0,10	0,50	0,50	0,05	2,88	87,0
2	1 300	1,15	2,6	1,95	0,15	0,47	0,58	0,06	1,92	92,0

Din tabloul nr. 3 se constată că reducerea fierului s-a făcut în condiții bune și într-o proporție ridicată. Fierul rezultat are o compoziție normală față de materia primă inițială. Conținutul mare de sulf nu este

un inconvenient întrucît în condițiile de funcționare ale unui cuptor rotativ industrial, sulful se pierde aproape total sub formă de SO_2 în gazele de ardere; de asemenea menționăm că și o parte din fosfor se va pierde în gazele de ardere, spre deosebire de probele de laborator.

Compoziția chimică a porțiunilor metalice obținute la celelalte temperaturi nu s-a mai arătat, deoarece ea interesează de abia atunci cînd se găsește sub formă de granule, adică în procesul care are loc și în condițiile de funcționare al procedeului Krupp-Renn.

De asemenea, comportarea minereurilor nr. 1, nr. 2 și nr. 3 (vezi tabloul nr. 1), în care conținutul de fier variază în limite mari (7—33 % Fe), ne-a interesat mai mult din punct de vedere calitativ, pentru a verifica experimental comportarea întregii game de varietăți a gabrourilor; de altfel în cazul prelucrării aproape, în toate gabrourile în limite mari va varia numai proporția între zgură și porțiunea metalică, compoziția chimică propriu-zisă a zgurilor rămînînd constantă.

În tabloul nr. 4 arătăm analiza chimică a zgurii provenită din minereul (proba nr. 4, tabloul nr. 1) cu analiză chimică mai reprezentativă, fiind tratat la 1 250°C (zgura corespunde porțiunii metalice, a cărei compoziție s-a arătat în tabloul nr. 4).

Tabelul nr. 4

Proba nr.	Temperatura de încălzire °C	Analiza chimică a zgurii rezultate, %								
		CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	S
1	1 250	12,20	8,20	20,85	50,83	6,05	2,88	0,19	0,035	0,15

Această analiză ne arată că zgura rezultată este foarte apropiată de compoziția ipotetică calculată pentru același minereu (proba nr. 4, tabloul nr. 2), cînd am presupus că ar avea loc numai reducerea integrală a fierului.

După cum am arătat pentru reducere s-a utilizat cocs de petrol cu un conținut de cenușă sub 2%. În încercările noastre consumul de cocs este mic deoarece încălzirea se face indirect, iar posibilitatea de pătrundere a aerului este limitată mai ales datorită faptului că aceleași creuzete ceramice fiind utilizate de repetate ori se formează la suprafața interioară a pereților o glazură impermeabilă. Din cenușa care rămîne din cocs numai o porțiune foarte mică pătrunde prin suprafața corpului de probă, deoarece cocsul nu se amestecă intim cu materialul, ci corpurile de probă în greutate de 30—60 g se împachetează în creuzete în bucăți de cocs de petrol.

Din cele arătate rezultă că procesul de reducere se datorește în mare măsură oxidului de carbon care se formează în atmosfera din interiorul creuzetului. Reducerea directă cu cărbune nu se face decît într-o măsură mică la suprafața corpului de probă.

Avînd în vedere că în condițiile noastre de lucru substanțele componente ale zgurilor provin numai din minereu, în zgurile formate din cele-

lalte 3 minereuri (vezi tabloul nr. 2, probele nr. 1, nr. 2 şi nr. 3) nu s-a mai determinat decît conţinutul de Fe_2O_3, care în nici una din probe nu a depăşit 3%; analiza chimică a acestor zguri, ca şi acelea arătate în tabloul nr. 4, este apropiată de compoziţia chimică a zgurilor ipotetice arătate în tabloul nr. 2.

Se constată că zgurile rămase în urma reducerii fierului au un conţinut de peste 6 % TiO_2 şi ar putea constitui o materie primă de valoare pentru extragerea titanului. Menţionăm că unele din varietăţile de gabrouri au un conţinut mai ridicat de vanadiu decît cel arătat în probele din tabloul nr. 1, aşa că zgurile rezultate ar putea servi, în afară de extragerea titanului şi la extragerea vanadiului.

Probele efectuate confirmă concluziile teoretice că între 1 200—1 250°C se formează suficientă fază lichidă pentru a da o zgură destul de fluidă şi cu o viscozitate corespunzătoare într-un interval suficient de temperatură, care să permită aplicarea procedeului Krupp-Renn în condiţii industriale.

Probabil că din cauza prezenţei bioxidului de titan la interfaţa dintre zgură şi fier este numai o diferenţă de tensiune superficială mică, încît fierul nu se adună totdeauna sub formă de granule ci şi sub formă de pojghiţă. Acest fapt ar putea îngreuia într-o oarecare măsură procesul de aglomerare a granulelor de fier, fenomen care însă în condiţiile industriale (dinamice) va avea probabil influenţă mai mică.

IV. INTERPRETAREA REZULTATELOR ŞI CONCLUZII

Rezultatele obţinute confirmă supoziţia noastră iniţială că în jurul temperaturii de 1 200°C, într-o atmosferă reducătoare, în gabrourile de la Ciungani, are loc formarea fazei lichide. Aceasta s-a dedus iniţial pe baza considerentelor, că prin asimilarea magneziei cu calcea şi a bioxidului de titan cu silicea, în sistemul ternar $CaO—MgO—SiO_2$, ne găsim în cîmpul de parageneză, silicat monocalcic-anortită-tridimit, în care are loc formarea unui eutectic la 1 160°C.

Este evident însă că pentru analiza mai aprofundată a fenomenelor ce au loc, trebuie să studiem mai de aproape sistemele de echilibru în care ne găsim.

Aceste zguri fac parte din cistemul evinevinar $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}TiO_2$ care însă nu a fost studiat pînă în prezent.

Pentru a arăta influenţa bioxidului de titan, între variantele posibile între componenţii arătaţi şi bioxidul de titan se cunoaşte sistemul: $CaO.TiO_2.SiO_2$ — $CaO.SiO_2$ — $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ care este arătat în figura 1 [7].

După cum se constată în acest sistem se pot forma eutectice cu temperatură de topire de 1 260°C. Dacă în compoziţia zgurilor rezultate din gabrouri se asimilează acţiunea magneziei cu cea a calcei, atunci se constată că zgurile nu fac parte din acest sistem ci ar interveni un al patrulea component şi anume bioxidul de siliciu şi deci vom avea un

sistem nou încă nestudiat în prezența căruia s-ar forma eutectic cu temperatura de topire mai joasă.

Dintre sistemele care se pot forma tot între patru din cei cinci componenți prezenți, se cunoaște bine sistemul cuaternar: $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Față de compoziția chimică a zgurilor şi asimilînd acțiunea bioxidului de titan cu cea a bioxidului de siliciu, în echilibrele termice

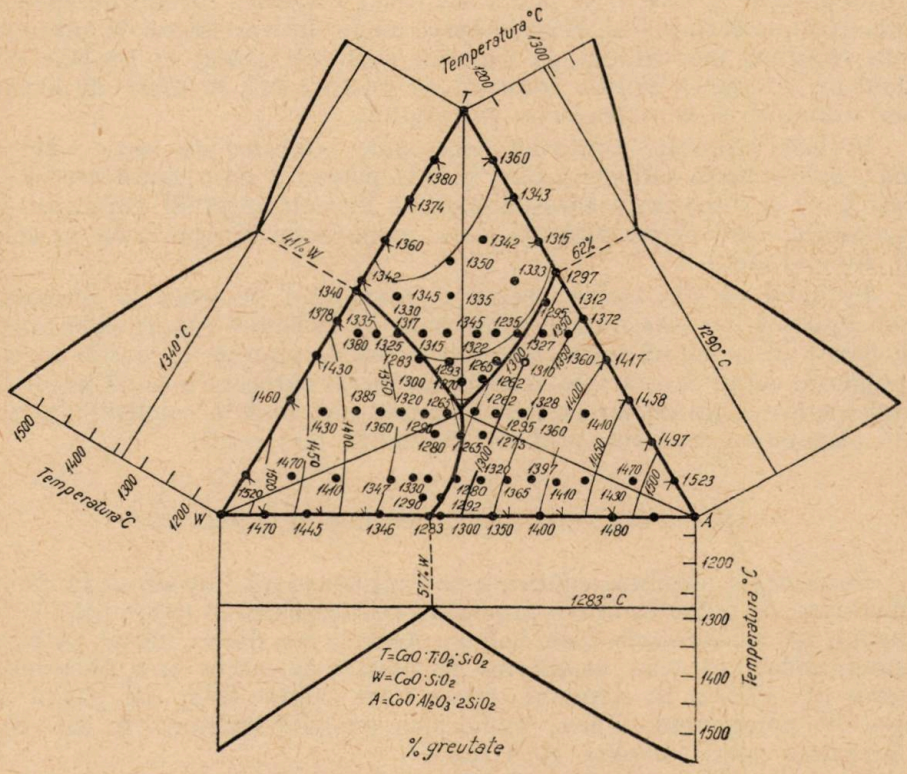


Fig. 1. — Diagrama de echilibru a sistemului $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 - CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

fazale se vor forma următorii compuşi definiți: SiO_2 (tridimit), $MgO \cdot SiO_2$, $CaO.MgO.2SiO_2$ şi $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$.

În figura 2 este redată diagrama de echilibru $2MgO.SiO_2 - CaO.Al_2O_3.2SiO_2 - SiO_2$ [8], în care se încadrează bine zgurile provenite din cele 4 gabrouri studiate (punctele 1, 2, 3 şi 4). Excesul de calce față de conținutul corespunzător de anortită s-a asimilat în MgO.

Această diagramă reprezintă bine fenomenele ce au loc la formarea zgurilor din gabrouri cu excepția unui mic exces de calce şi se observă posibilitatea de formare a unui eutectic cu o temperatură de topire de 1 222°C, care trebuie să fie foarte apropiată de temperatura de vitrifiere a gabrourilor studiate de noi.

Atît pe baza considerentelor teoretice, cît și pe probe experimentale s-a dovedit deci că la o temperatură de 1 250°C apare o cantitate de fază lichidă suficientă pentru formarea unei zguri, care să permită aplicarea procedeului Krupp-Renn.

Menționăm însă că în condițiile de lucru a probelor de laborator majoritatea fierului este redus în fier metalic, chiar inclusiv cel pe care

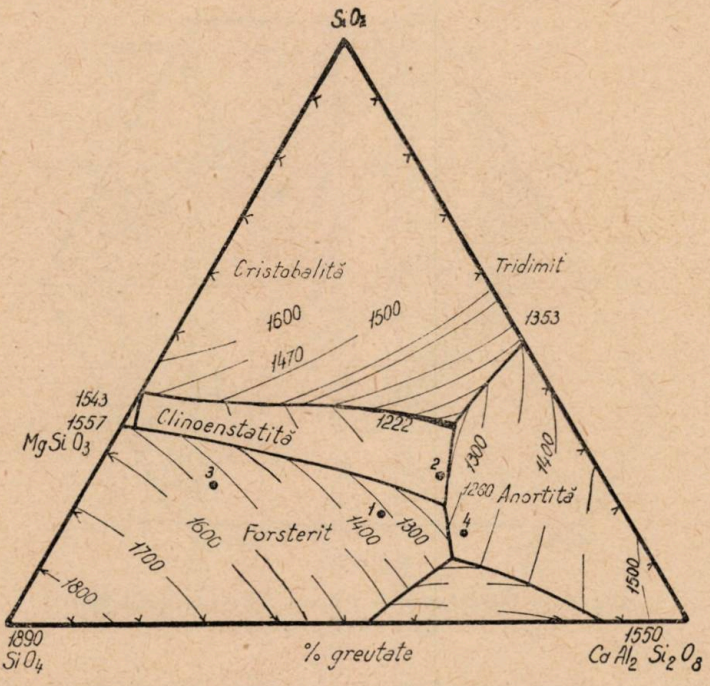


Fig. 2. — Diagrama de echilibru a sistemului forsterită-anortită-silice.

l-am arătat ca fiind sub formă de Fe_2O_3, în zgură. În condițiile industriale de lucru o parte din fier rămîne totdeauna sub formă de oxid, care coboară temperatura de formare a zgurii și a granulelor de fier. Aceasta s-a verificat de unul dintre autorii lucrării la probe semiindustriale de extragere a fierului din bauxite după procedeul Krupp-Renn.

În afară de temperatura de topire aceste zguri mai trebuie să îndeplinească o condiție importantă și anume : viscozitatea lor trebuie să fie ridicată într-un interval cît mai mare de temperatură. În această privință viscozitatea zgurilor bazice variază mai mult în funcție de temperatură decît cele acide. Magnezia și în special primele adaosuri din aceasta micșorează simțitor viscozitatea [9]. Bioxidul de titan produce tot o micșorare a viscozității însă într-o măsură mai mică [10].

Alumina în schimb mărește viscozitatea zgurii [11] fapt ce rezultă clar din diagrama arătată în figura 3.

Zgurile celor patru gabrouri sînt arătate în figură prin punctele 1, 2, 3 și 4; în acest caz s-a asimilat acțiunea magneziei cu cea a calcei, iar acțiunea bioxidului de titan cu cea a silicei pentru orientare, deoarece este evident că rezultatele nu pot fi riguros certe.

Gabrourile de la Ciungani au, în general, un conținut ridicat de Al_2O_3 (circa 20 %) față de cel pe care-l au deobicei minereurile silicioase

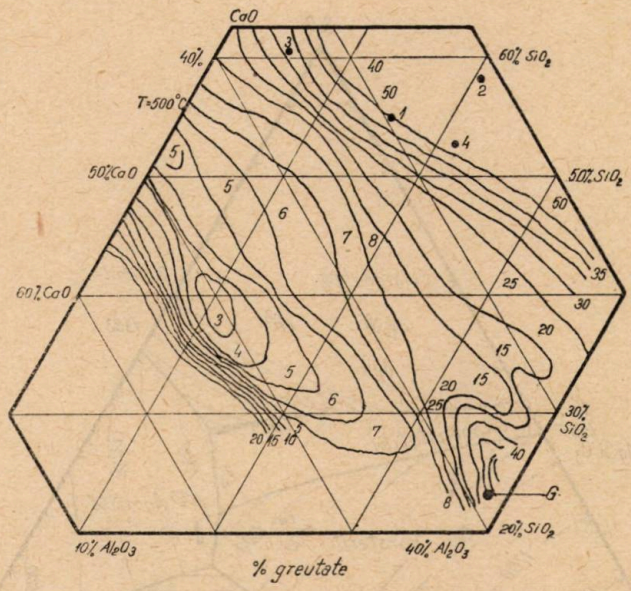


Fig. 3. — Viscozitatea în pois în topiturile sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

(circa 5 %) ce se prelucrează după procedeul Krupp-Renn. Este posibil ca alumina că compenseze acțiunea fluidizantă a magneziei precum și bazicitatea mare, astfel încît să se obțină totuși final o zgură cu viscozitate corespunzătoare.

Din rezultatele experimentale și interpretarea teoretică a fenomenelor, rezultă că este posibilă aplicarea procedeului Krupp-Renn pentru prelucrarea gabrourilor.

Unul din avantajele economice ale procedeului ar consta în faptul, că în afară de cărbune nu ar fi necesare nici un fel de adaosuri; astfel, nu ar fi obligatorie nici măcinarea la o granulație mai mică, ci eventual ar fi suficientă o simplă concasare.

Inconvenientul cel mai important al gabrourilor constă în faptul că majoritatea rezervelor disponibile au un conținut redus de fier, care s-ar putea compensa prin extragerea titanului. Considerăm că zgurile rezultate ar putea constitui o materie primă mai accesibilă pentru extragerea acestui element în comparație cu alte materii prime existente la noi în țară.

În afară de aceasta unele varietăți de grabrouri, a căror analiză nu s-a arătat în acest studiu, au un conținut mai ridicat de vanadiu, așa că zgurile rezultate ar putea servi pentru extragerea concomitentă a titanului și vanadiului.

În acest studiu, pe baza probelor de laborator, s-a arătat una din posibilitățile de valorificare a gabrourilor indigene, rezultate care ar trebui verificate printr-o stație pilot sau încercări semindustriale.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБ ОСВОЕНИИ ГАББРО ИЗ ЧУНГАНИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе исследовалась возможность освоения габбро из Чунгани. На основе химического анализа предоставленных проб был сделан вывод, что эти габбро можно считать за бедные железные руды с значительным содержанием титана. Некоторые разновидности этих габбро содержат также и ванадий; однако в анализированных пробах содержание V_2O_5 не превышало 0,07%.

Было проведено теоретическое исследование термического фазового равновесия шлаков, которые можно получить при их переработке без каких-либо добавок, после восстановления и отделения железа.

Делается вывод, что в шлаках, принадлежащих пятикомпонентной системе CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 при 1 200 — 1 250°, жидкая фаза образуется в достаточном количестве для обеспечения жидкотекучести шлака.

Были проведены лабораторные исследования, на основе которых были сделаны выводы о физико-химических свойствах этих шлаков с точки зрения возможности извлечения из них железа по кричному способу Круппа-Ренно.

— Железо может быть извлечено из чунганьского габбро кричным способом. В промышленных условиях восстановление следует проводить при 1 250°.

— Полученный шлак имеет при 1 200 — 1 300° соответствующую вязкость.

— Полученное железо нормального качества со сравнительно небольшим содержанием фосфора и серы.

Главное преимущество указанного способа заключается в том, что даже сырье, содержащее окиси кальция и магния, не нуждается в других добавках, кроме восстановительного угля. Таким образом, помол до небольшой грануляции вовсе не является обязательным и, вероятно, обычное дробление будет достаточно.

В шлаке, полученном после отделения железа, концентрируется титан и ванадий. После извлечения железа шлак некоторых разновидностей габбро с большим содержанием ванадия, мог бы служить не

только для получения титана, но и для получения ванадия одним из известных способов.

Принимая во внимание, что большая часть габбро имеет сравнительно небольшое содержание железа, этот недостаток мог бы быть возмещен попутным извлечением титана и, возможно, ванадия.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма равновесия системы $CaO.\ TiO_2.\ SiO_2$—$CaOSiO_2$—$CaO.\ Al_2O_3.\ SiO_2$.

Рис. 2. — Диаграмма равновесия системы анортит-форстерит-кремнезем.

Рис. 3. — Вязкость, в пуазах, расплавов системы CaO—Al_2O_3—SiO_2 при 1 600°.

ÉTUDE SUR LA MISE EN VALEUR DES GABBROS DE CIUNGANI

(RÉSUMÉ)

On étudie dans le présent article les possibilités de mettre en valeur les gabbros de Ciungani. L'analyse chimique des échantillons dont les auteurs ont disposé a permis de déduire que ces gabbros pourraient quand même être considérés comme des minerais pauvres en fer et ayant, en même temps, une teneur appréciable en titane. Quelques-unes des variétés de ces gabbros contiennent aussi du vanadium ; mais dans les échantillons analysés V_2O_5 n'a pas dépassé 0,07 %.

Une étude théorique a été entreprise au sujet des équilibres thermiques des phases des laitiers pouvant résulter des gabbros traités sans nulle addition, après réduction et séparation du fer.

On est arrivé à la conclusion que, dans les laitiers appartenant au système quinaire $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$, une quantité de phase liquide suffisante pour assurer un laitier fluide est formée vers 1 200°—1 250°C.

Une étude expérimentale de laboratoire a permis de tirer certaines conclusions sur les qualités physico-chimiques de ces scories en ce qui concerne la possibilité d'en extraire le fer par le procédé de Krupp-Renn, à savoir :

— Le fer peut être séparé des gabbros de Ciungani par le procédé à l'état pâteux. A l'échelle industrielle, la réduction devrait être effectuée à environ 1 250°C.

— Le laitier obtenu a une viscosité satisfaisante à 1 200°—1 300°C.

— Le fer obtenu est de qualité normale, avec une teneur en phosphore et en soufre relativement réduite.

Le principal avantage de l'application de ce procédé est que, même lorsque la matière première contient de la chaux et de la magnésie, nulle addition n'est requise, excepté le charbon de réduction. De cette manière, il ne sera plus nécessaire de faire une mouture jusqu'à une granulation plus fine, le simple concassage pouvant éventuellement suffir.

Dans le laitier restant après séparation du fer, le titane et le vanadium se concentrent. Pour quelques-unes des variétés de gabbros ayant une teneur plus appréciable en vanadium, le laitier qui résulte de la séparation du fer pourrait servir outre l'extraction du titane, à celle du vanadium, par l'un des procédés connus.

Une bonne partie des gabbros ont une teneur relativement réduite en fer, désavantage qui pourrait être compensé par l'extraction du titane et, éventuellement, du vanadium.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système $CaO.TiO_2.SiO_2$—$CaO.Al_2O_3.2\,SiO_2$.
Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système anortite-forstérite-silice.
Fig. 3. — Viscosité, en poises, dans les phases liquides du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Giuşcă şi G. Cioflică, Analele Universităţii C. I. Parhon, nr. 13, 1957, p. 163.
2. F. Houdremont, Stahl und Eisen, 1938, t. 58, p. 1194.
3. H. Lehmküller, Stahl und Eisen, 1938, t. 58, p. 1281.
4. T. Johansen, Stahl und Eisen, 1939, t. 59, p. 1041.
5. G. A. Rankin, Z. Anorg. allg. Chem., 1915, t. 92, p. 213.
6. Şerban Solacolu şi D. Totoescu, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III, nr. 2—4, 1951, p. 345.
7. D. S. Beliankin, V. V. Lapin i N. A. Toropov, *Fizico-himiceskie sistemî silikatnoi tehnologhii*. Promstroiizdat, Moscova, 1954, p. 339.
8. I. Andersen, Amer. Journ. Sci., 1915, (4), t. 39, p. 407.
9. G. I. Pogodin-Alekseev, *Teoria svarocinih protessov*. Maşghiz, Moscova, 1950, ed. a II-a, p. 246.
10. M. A. Pavlov, *Metallurghia ciuguna*. Metallurghizdat, Moscova, 1949, vol. II, p. 223.
11. R. I. Mc. Caffrey, A Coll. Am. Inst. of. Mining. a. Metall. Ing. Techn. Publ., 1931, t. 16, p. 383 (referat în Stahl und Eisen, 1931, t. 33, p. 1030).

CU PRIVIRE LA UNELE PROBLEME DE TEORIE A STRUCTURII ȘI PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE METALELOR

DE

T. DULĂMIȚĂ

Într-o notă anterioară [1] autorul a arătat că există o tendință nejustificată de dezvoltare a fizicii moderne a corpului solid în legătură exclusiv cu explicarea proprietăților electrice ale corpurilor cristaline.

O serie de date experimentale privind natura și factorii de influență ai proprietăților mecanice ale materialelor metalice, ar putea fi considerate — după părerea autorului — din punct de vedere teoretic, în cadrul concepției electronice a structurii cristaline. Dintre acestea autorul își propune să se ocupe, în nota prezentă, de paralelismul remarcat în dependența proprietăților electrice și a proprietăților mecanice ale materialelor metalice, de condițiile de deformare plastică și de tratament termic.

În legătură cu aceste date experimentale, autorul își propune să facă unele observații privitoare la cîteva chestiuni teoretice prin intermediul cărora s-ar putea încerca abordarea examinării proprietăților mecanice ale cristalelor în cadrul teoriei electronice a acestora.

Într-o lucrare *), autorul s-a ocupat de influența condițiilor de deformare plastică la rece asupra dependenței rezistivității electrice ρ și rezistenței mecanice la rupere σ_r de gradul de deformare (reducerea de secțiune în procente) precum și de influența condițiilor de tratament termic aplicat materialului înainte de deformarea lui plastică la rece asupra aceleiași dependențe. Determinările au fost făcute asupra unor materiale din cele folosite în mod curent în două dintre uzinele metalurgice din țară producătoare de conductori electrici. Probele au fost

*) *Despre stabilirea de criterii științifice de alegere a proceselor tehnologice de prelucrare prin deformare plastică, a materialelor pentru conductori electrici.* Lucrare comunicată la Sesiunea Academiei R.P.R. din august 1956.

luate din materiale din același lot, deci cu aceeași structură metalografică inițială, și deformate plastic la rece în trei feluri: laminare, trefilare prin filieră rotundă, trefilare prin filieră dreptunghiulară.

În diagramele din figura 1 (pentru cupru) și figura 2 (pentru aluminiu) sînt expuse datele experimentale arătînd dependența rezistivității electrice de gradul de deformare plastică la diferite moduri de deformare.

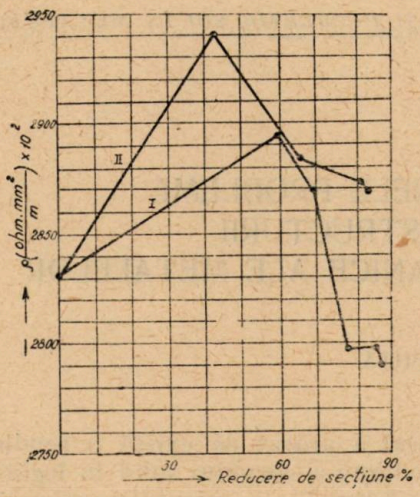


Fig. 1. — Variația rezistivității electrice a cuprului pentru conductori electrici în funcție de gradul și modul de deformare. I. Laminat. II. Trefilat rotund.

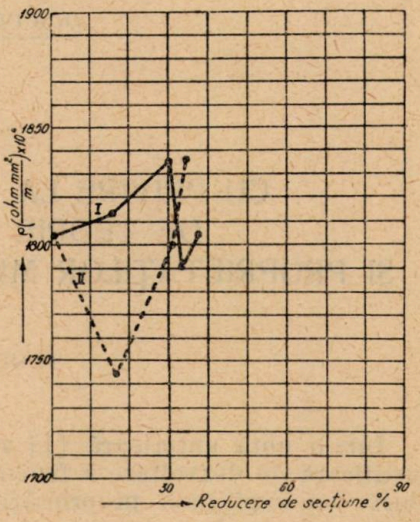


Fig. 2. — Variația rezistivității electrice a aluminiului pentru conductori electrici în funcție de gradul și modul de deformare. I. Trefilat rotund. II. Trefilat dreptunghiular.

În ambele cazuri se observă că laminarea sau trefilarea prin filieră dreptunghiulară provoacă o creștere mai accentuată a rezistivității electrice, pentru același grad de deformare, decît trefilarea prin filieră rotundă.

În figura 3 sînt expuse datele similare referitoare la proprietățile mecanice ale aluminiului pentru conductori electrici. Se observă că la orice grad de deformare, valoarea raportului $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ (unde σ_0 este rezistența la rupere înainte de deformare plastică) corespunzătoare materialului trefilat prin filieră dreptunghiulară este mai mare decît cea corespunzătoare materialului trefilat prin filieră rotundă.

Pentru a pune în evidență influența tratamentului termic asupra paralelismului examinat mai sus, au fost făcute determinări privind influența condițiilor de recoacere asupra dependenței proprietăților electrice și mecanice de gradul de deformare plastică.

În figura 4 se arată că, în cazul cuprului, la același grad de deformare, rezistivitatea electrică are valori diferite pentru diferite tempera-

turi la care a fost recopt materialul înainte de deformare. Aceste diferenţe pot atinge valori de aproximativ 6—8% (faţă de valoarea corespunză-

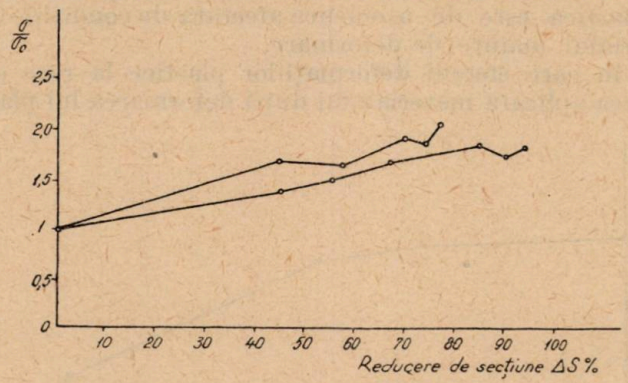


Fig. 3. — Variaţia raporlului $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ la aluminiu pentru conductori electrici, în funcţie de gradul şi modul de deformare. I. Trefilat dreptunghiular. II. Trefilat rotund.

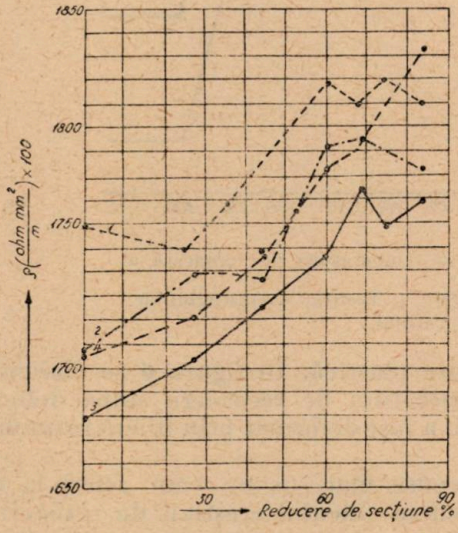


Fig. 4. — Influenţa temperaturii de recoacere dinainte de deformarea plastică asupra dependenţei rezistivităţii electrice a cuprului pentru conductori de gradul de deformare. *1.* Recopt la 800°C. *2.* Recopt la 600°C. *3.* Recopt la 600°C. *4.* Recopt la 300°C.

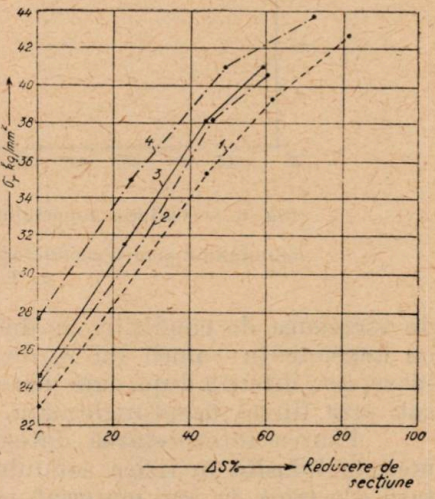


Fig. 5. — Influenţa temperaturii de recoacere dinainte de deformare asupra variaţiei rezistenţei la rupere a cuprului pentru conductori cu gradul de deformare. *1.* Recopt la 800°C. *2.* Recopt la 600°C. *3.* Recopt la 400°C. *4.* Recopt la 400°C.

toare materialului nedeformat) pentru probele recoapte la 600 şi 800 °C în timp ce valorile corespunzătoare temperaturilor de 300 şi 400 °C sînt mult mai mici.

Datele similare privind proprietățile mecanice sînt expuse în figura 5. Se observă că variația rezistenței la rupere σ_r cu gradul de deformare plastică este de asemenea afectată de condițiile în care a fost recopt materialul înainte de deformare.

Modul în care efectul deformațiilor plastice la rece este înlăturat prin recoacerea aplicată materialului după deformarea lui plastică depinde

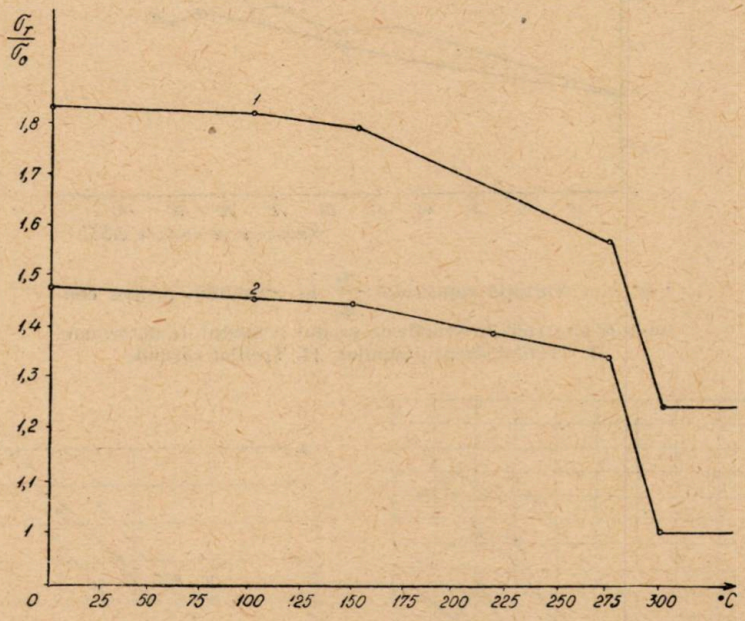


Fig. 6. — Variația raportului $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ cu temperatura de recoacere a aluminiului pentru conductori electrici. *1.* Trefilat dreptunghiular. *2.* Trefilat rotund.

de asemenea de condițiile de deformare plastică. În figura 6 se observă că dependența valorii lui σ_r de temperatura de recoacere după deformare, este diferită după cum materialul a fost deformat prin filieră rotundă sau prin filieră dreptunghiulară.

Pentru interpretarea datelor expuse mai sus ne vom referi la o metodă folosită în fizica solidului, pentru calculul creșterii de rezistivitate electrică la un material metalic, produsă de deformarea plastică la rece.

În tratarea teoretică a acestei creșteri se fac următoarele ipoteze :

— deformarea plastică a unui material metalic are drept urmare apariția în rețeaua acestuia a unui număr de dislocații (deformații permanente ale rețelei, analoge tensiunilor interne de ordinul III);

— dintre tipurile de dislocații, efect dominant au dislocațiile plane, efectul prezenței dislocațiilor de alt tip (de exemplu dislocații în șurub) fiind considerat neglijabil;

— prezența unei dislocații în rețeaua cristalină condiționează apariția unei tensiuni elastice care, la rîndul său, provoacă o creștere a rezistivității electrice.

Calculul creșterii de rezistivitate electrică se face pe baza următoarelor ipoteze :

— creșterea rezistivității electrice este proporțională cu probabilitatea de tranziție a unui electron dintr-o stare cuantică corespunzătoare vectorului $\vec{k}$ într-o stare cuantică corespunzătoare vectorului $\vec{k'}$;

— această probabilitate crește datorită deteriorării periodicității rețelei, provocată prin deformarea plastică la rece (apariția de dislocații) ;

— sub acțiunea unui cîmp electric se stabilește un echilibru între mișcarea electronilor provocată de acțiunea cîmpului și împrăștierea lor provocată de prezența dislocațiilor.

Acest echilibru se stabilește teoretic egalînd cu 0 suma vitezelor de variație a funcției de distribuție Fermi, f, provocate de acțiunea cîmpului și respectiv de acțiunea dislocațiilor

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{cîmp}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{disloc.}} = 0. \tag{1}$$

Deoarece expresia și valoarea lui $\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{cîmp}}$ se stabilește și se calculează în cadrul electrodinamicii, problema se reduce la stabilirea și calculul lui $\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{disloc.}}$

Calculul acestui termen se face în felul următor :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{disloc.}} = [1 - f(\vec{k})] \int f(\vec{k'}) P(\vec{k'k}) dS' - f(\vec{k}) \int [1 - f(\vec{k'})] P(\vec{kk'}) dS', \tag{2}$$

unde $f(\vec{k})$ și $f(\vec{k'})$ sînt funcțiile de distribuție corespunzătoare stării $\vec{k}$ respectiv $\vec{k'}$. $P(\vec{k'k})$ și $P(\vec{kk'})$ probabilitățile de tranziție dintr-o stare cuantică corespunzătoare vectorului $\vec{k'}$ într-una corespunzătoare vectorului $\vec{k}$, respectiv invers, iar dS' este elementul de suprafață din suprafața de energie maximă Fermi.

Expresia probabilității de tranziție este

$$P(\vec{kk'})\, dS' = \frac{V |U(\vec{kk'})|^2 dS'}{4\pi^2 \hbar \frac{dE'}{dk'}},$$

unde V este volumul de material considerat, $\hbar = \frac{h}{2}$ unde h este constanta lui Planck, E' este energia corespunzătoare stării de vector $\vec{K'}$, iar $U(\vec{kk'})$

este un potențial de perturbare care reprezintă abaterea de la potențialul corespunzător periodicității perfecte a rețelei.

Nu vom dezvolta acest calcul, deoarece mai important pentru noi sînt următoarele observații :

— pe baza acestui calcul s-a determinat creșterea de rezistivitate provocată prin deformarea plastică la rece, găsindu-se valori care concordă satisfăcător cu cele experimentale și care sugerează existența unei anizotropii a acestei rezistivități ;

— conducerea calculului și posibilitatea de a-l aplica la diferite moduri de deformare plastică a unui material sau a diferitelor materiale este condiționată de alegerea expresiei potențialului de deformare $U(\vec{kk'})$ care intră în expresia matematică a matricii de perturbare.

În ceea ce privește prima observație, este interesant de remarcat următoarele : analog anizotropiei cunoscute a proprietăților mecanice provocată prin deformarea plastică la rece a unui material metalic, se sugerează teoretic și se constată experimental rezistența unei anizotropii a rezistivității electrice.

Astfel, în lucrarea [2] se ia drept caracteristică a acestei anizotropii coeficientul de ecruisaj al rezistivității electrice definit ca raportul dintre creșterea de rezistivitate în direcția perpendiculară pe direcția de laminare și creșterea în direcția de laminare

$$\beta = \frac{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{90^\circ}}{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{0^\circ}}.$$

Se constată că valorile lui β scad pentru același material cu gradul de deformare plastică (de la 0,842 la 0,787 pentru alama cu 80% cupru) și cresc cu conținutul de zinc pentru alama deformată cu același grad (de la 0,36 pentru alama cu 90% cupru la 0,787 pentru alama cu 85% cupru).

Paralelismul arătat de datele experimentale de mai sus sugerează posibilitatea unei tratări similare a variației proprietăților mecanice ale materialelor metalice cu deformarea plastică și tratamentul termic. În acest sens, în cadrul teoriilor dislocațiilor, creșterea rezistenței la rupere s-ar atribui prezenței unui mare număr de dislocații de tipuri diferite sau efectului altor factori care contribuie la deteriorarea periodicității rețelei. Influența diferiților factori (grad de deformare, mod de deformare, parametrii tratamentului termic etc.) poate fi luat în considerare prin influența lor asupra cineticii formării și înlăturării dislocațiilor din rețeaua metalică).

Astfel capătă o importanță deosebită examinarea potențialului de perturbare, pe următoarele considerente :

— deoarece la același grad de deformare, creșterea de rezistivitate provocată prin deformarea plastică la rece, depinde de modul de deformare, rezultă că și dislocațiile în șurub au o importanță comparabilă cu aceea a dislocațiilor plane. Deoarece aceeași dependență se observă

şi în ceea ce priveşte proprietăţile mecanice, s-ar putea astfel stabili o punte de legătură între studiul teoretic al celor două categorii de proprietăţi. Pe lîngă aceasta s-ar putea aborda studiul teoretic al geometriei actului elementar al deformării plastice;

— deoarece modul în care depind, atît rezistivitatea electrică cît şi rezistenţa la rupere, de gradul de deformare plastică, este afectat de tratamentul termic anterior acestor deformări, rezultă că în mod analog poate fi studiată cinetica dislocaţiilor şi deci fenomenele de ecruisaj. Un astfel de studiu este continuat de autor, rezultatele de pînă acum confirmînd ipotezele.

De consideraţiile teoretice de mai sus, este legată o problemă de ordin mai general şi cu accentuat caracter teoretic, care va trebui să-şi găsească locul cuvenit în atenţia celor care se interesează de teoria electronică a structurii şi proprietăţilor cristalelor. Este vorba de descrierea stărilor energetice ale electronilor din cristale cu ajutorul funcţiilor semiperiodice sau neperiodice corespunzătoare condiţiilor de potenţial existente în reţeaua metalelor reale a cărei periodicitate este departe de a fi perfectă. În acest fel s-ar putea stabili o cale de nădejde pentru încadrarea studiului proprietăţilor de plasticitate şi rezistenţă mecanică în teoria electronică a metalelor.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Излагаются данные зависимости электрических и механических свойств металлов от условий пластической деформации и термической обработки. Подчеркивается параллелизм этой зависимости и даются соображения относительно аналогии в математической трактовке этих двух категорий свойств.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение удельного электросопротивления меди для электропроводов в зависимости от степени и характера деформации: I — прокатанных; II — волоченных круглых.

Рис. 2. — Изменение удельного электросопротивления алюминия для электропроводов в зависимости от степени и характера деформации: I — волоченных круглых; II — волоченных прямоугольных.

Рис. 3. — Изменение соотношения $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ алюминия для электропроводов в зависимости от степени и характера деформации: I — волоченных прямоугольных; II — волоченных круглых.

Рис. 4. — Влияние температуры отжига, проведенного до пластической деформации на зависимость удельного электросопротивления меди для проводов от степени деформации. *1* — отжиг при 800°; *2* — отжиг при 600°; *3* — отжиг при 400°; *4* — отжиг при 300°.

Рис. 5. — Влияние температуры отжига, проведенного до пластической деформации на зависимость сопротивления на разрыв меди для проводов от степени деформации. *1* — отжиг при 800°; *2* — отжиг при 600°; *3* — отжиг при 400°; *4* — отжиг при 300°.

Рис. 6. — Изменение соотношения $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ в зависимости от температуры отжига алюминия для электропроводов: *1* — волоченных прямоугольных; *2* — волоченных круглых.

QUELQUES PROBLÈMES DE THÉORIE DE LA STRUCTURE DES MÉTAUX ET DE LEURS PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

(RÉSUMÉ)

L'auteur expose des données sur la dépendance des propriétés électriques et mécaniques, des conditions de déformation plastique et de traitement thermique. Il fait ressortir un certain parallélisme dans cette dépendance et fait des considérations sur une analogie dans l'analyse mathématique de ces deux catégories de propriétés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig.1. — Variation de la résistivité électrique du cuivre pour conducteurs électriques, en fonction du degré et du mode de déformation : I = laminé ; II = tréfilage rond.

Fig.2. — Variation de la résistivité électrique de l'aluminium pour conducteurs électriques, en fonction du degré et du mode de déformation : I = tréfilage rond ; II = tréfilage rectangulaire.

Fig.3. — Variation du rapport $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ pour l'aluminium pour conducteurs électriques, en fonction du degré et du mode de déformation : I = tréfilage rectangulaire ; II = tréfilage rond.

Fig.4. — Influence de la température de recuit, précédant la déformation plastique, sur la variation, avec le degré de déformation, de la résistivité électrique du cuivre pour conducteurs ; *1* = recuit à 800°C ; *2* = recuit à 600°C ; *3* = recuit à 400°C ; *4* = recuit à 300°C.

Fig.5. — Influence de la température de recuit, précédant la déformation, sur la variation, avec le degré de déformation, de la résistance à la rupture du cuivre pour conducteurs : *1* = recuit à 800°C ; *2* = recuit à 600°C ; *3* = recuit à 400°C ; *4* = recuit à 400°C.

Fig.6. — Variation du rapport $\frac{\sigma_r}{\sigma_0}$ avec la température de recuit de l'aluminium pour conducteurs électriques : *1* = tréfilage rectangulaire ; *2* = tréfilage rond.

BIBLIOGRAFIE

1. T. Dulămiță, *Cu privire la ipotezele și la evoluția teoriei, în problema structurii și proprietăților materialelor metalice.* Studii și cercetări de metalurgie, t. II. nr. 1—2, 1957, p. 195.

2. — *Cercetări experimentale privind influența prelucrărilor mecanice pe bază de deformări plastice și a tratamentelor termice, asupra rezistivității unor materiale metalice pentru conductori electrici.* Lucrare de disertație. Inst. politehnic, București, 1955.

P.U. POLUHIM, *Prokatka i kalibrovka dvutavrovîh balok* (Laminarea şi calibrarea profilelor dublu T), Metallurghizdat, Moscova, 1956, 175 pag., un atlas din 137 planşe.

Lucrarea *Laminarea şi calibrarea profilelor dublu T*, de P.U. Poluhim, reprezintă una din cele mai complete expuneri a problemelor ce se pun, în legătură cu tehnologia privitoare la laminarea profilelor dublu T.

Autorul, căutînd să fundamenteze bazele teoretice ale concepţiilor actuale de laminare şi calibrare a acestui profil, porneşte prin a prelucra în mod critic datele existente în literatura de specialitate privitoare la laminarea profilelor dublu T, însă, în acelaşi timp, este preocupat continuu de rezultatele obţinute prin aplicarea în practică a uneia sau alteia din metode.

În prima parte a cărţii sînt redate sistemele de laminare cele mai folosite astăzi în diverse ţări, atît pentru profilele simple cît şi pentru unele forme speciale de dublu T. Paralel sînt descrise cu mai multă competenţă diverse tipuri de linii folosite la laminarea acestor profile, îndu-se indicaţii şi asupra celor mai importanţi indici tehnico-economici care caracterizează liniile de laminare respective.

De remarcat în această parte a lucrării că autorul descrie laminarea profilelor dublu T în funcţie de caracteristicile principale ale liniilor de laminare, ca de exemplu : laminarea I la laminoare de şine şi traverse ; laminarea I la linii de laminare reversibile ; laminarea I cu aripi late la linii de laminare universale etc.

În partea a doua a cărţii, care reprezintă de fapt partea esenţială a acestei lucrări, autorul se preocupă de calibrarea cilindrilor la laminarea profilelor dublu T. Pornind cu descrierea bazelor calibrării, capitol unde sînt analizate în amănunţime probleme dificile, ca de exemplu : construcţia calibrelor, forţele ce acţionează asupra flanşelor, asimetria procesului de deformaţie, repartiţia presiunilor în elementele profilului, metode de construcţie a flanşelor, determinarea coeficientului mediu de alungire în cazul reducerilor inegale, modificarea calibrajului ca rezultat al uzurii cilindrilor etc., autorul trece în continuare la un capitol nou şi anume *Metode de calibrare*.

În acest capitol sînt analizate principial metodele de calibrare a lui Geuze, Grun-Grjimoilo, Kirchberg Metz, Mutiev, Bahtinov şi Sokolov, şi se termină cu o privire critică asupra acestor metode de calibrare.

Ultimul capitol se ocupă de analiza calibrării a 17 dimensiuni de profile dublu T şi anume, calibrarea profilelor I — 60 ; — 55 ; — 50 ; — 45 ; — 40 ; — 36 (trei metode) ; — 24 (două metode) ; — 27 ; — 20(două metode) ; — 16 ; — 14 ; — 12 ; — 10, fapt ce măreşte şi mai mult valoarea aplicativă a acestei lucrări.

Important în această lucrare este remarca ce o face autorul arătînd că nici una din metodele enumerate mai sus nu ţine seama de caracterul diferit al procesului de deformare, în funcţie de dimensiunea profilului.

Considerînd că laminarea grinzilor dublu T mari (peste 300 mm) şi mici (sub 300 mm) nu prezintă acelaşi caracter, în lucrare se indică pentru fiecare caz în parte cum trebuie aleşi coeficienţii de lungire pentru inimă şi flanşe, cum trebuie calculată şi apreciată valoarea lăţirii, cînd şi unde trebuie aplicate reducerile laterale, cît şi forma constructivă cea mai adecvată a calibrelor pentru fiecare caz în parte.

De asemenea, autorul acordă o atenţie deosebită procesului de creştere a grosimii flanşelor, proces ce are loc în primele calibre fasonate, descriindu-se în acelaşi timp şi metoda de calcul propusă pentru determinarea acestei creşteri.

Subliniem ca un merit deosebit numărul mare de figuri (70) şi tabele (54) ce însoţesc expunerea precum şi faptul că lucrarea se termină cu un atlas cuprinzînd 137 de planşe în care sînt redate atît construcţia calibrelor cît şi reprezentarea grafică a variaţiei coeficienţilor de reducere şi lăţire pe treceri pentru profilele analizate.

În încheiere trebuie să arătăm că lucrarea este scrisă la un nivel înalt, constituind prin problemele pe care le dezvoltă un material bogat atît pentru cercetările ce se ocupă cu prelucrarea prin deformare plastică a metalelor, cît şi pentru inginerii proiectanţi şi tehnologi din industria metalurgică.

S. Bercu

I.I. TARNOVSKI, A.A. POZDEEV V. B. LIASKOV, *Deformaţia metalla pri prokatke* (Deformaţia metalului în laminare). Metallurghizdat, Moscova, 1956, 287 pag.

Literatura din domeniul teoriei deformaţiilor plastice a metalelor şi în particular teoria laminării, s-a îmbogăţit de curînd cu o nouă lucrare datorită cunoscutului specialist prof. dr.I.I. Tarnovski şi colaboratorilor săi. Lucrarea modest intitulată *Deformaţia metalului în laminare*, cuprinde un material foarte interesant şi aduce unele idei noi în studiul procesului de laminare. Cîteva din chestiunile prezentate în volum reprezintă o dezvoltare a unor probleme tratate mai demult în cartea *Schimbarea formei în prelucrarea plastică a metalelor* apărută în 1954.

Prezenta carte cuprinde în cele aproape trei sute de pagini o analiză amănunţită asupra unor chestiuni esenţiale legate de o cunoaştere mai detaliată a deformării metalelor (în special prin laminare).

În capitolul I se arată că una din problemele fundamentale ale teoriei laminării constă în a se găsi limitele aplicabilităţii ipotezei conform căreia secţiunile plane ale unui corp ce este supus deformării plastice, rămîn plane atît în cursul deformării cît şi după deformare. Orice infirmare, fie ea şi parţială, a acestei ipoteze, aduce în mod necesar o revizuire, în special a concluziilor privind cinematica procesului de laminare şi a reprezentărilor clasice ale sistemului de forţe care acţionează (este vorba în special de principiul enunţat de Pavlov în 1927 şi conform căruia vitezele de deplasare a particulelor metalice într-o secţiune verticală dată a barei laminate sînt egale între ele). După autori, principiul lui Pavlov trebuie admis în soluţii, doar ca o *condiţie limită specială*. În consecinţă, nu se mai poate admite existenţa în toate cazurile doar a două zone de deformaţie (zona de avans şi zona de întîrziere).

În capitolul II consacrat teoriei deformaţiei neuniforme, se acceptă ideea posibilităţii apariţiei în anumite condiţii a unei a treia zone, denumită după Telicov, zona de *aderenţă*. Această zonă ar fi condiţionată de configuraţia arcului de deformaţie, caracterizată prin raportul $\frac{l}{H_{med}}$, unde l este lungimea proiecţiei orizontale a arcului de contact, iar H_{med} grosimea medie a barei în zona de deformaţie.

În contradicţie cu cercetările experimentale ale lui Orowan şi Underwood se susţine că zona de aderenţă se măreşte o dată cu creşterea grosimii H a barei laminate. Un interes deosebit îl prezintă încercarea autorilor de a da o nouă clasificare a corpurilor supuse deformării prin laminare sau forjare, în trei clase, după cum acestora li se poate aplica sau principiul secţiunilor plane, sau principiul lui Saint Venant (din teoria plasticităţii), sau nici unul din acestea. Limitele acestor clase sînt definite de anumite valori critice tocmai ale raportului $\frac{l}{H_{med}}$.

În continuare, remarcăm o aplicare originală şi interesantă a metodelor variaţionale în studiul prelucrării metalelor prin laminare şi forjare pe baza principiilor lui Castigliano şi a lui Lagrange pentru determinarea stării de tensiuni şi pentru calculul stării de deformare. Ecuaţiile variaţionale deduse pot prezenta un interes neîndoielnic la determinarea unor parametrii necesari stabilirii tehnologiei laminării sau forjării.

În capitolul III, consacrat cercetărilor experimentale a deformaţiei interioare neuniforme în laminare, se caută să se stabilească mai precis factorii ce determină poziţia zonei de aderenţă. Pe baza metodei clasice a reţelei de coordonate trasate pe epruveta ce se supune laminării, se

dau reprezentările funcţiilor $\frac{l}{H_{med}} = \varphi\left(\frac{H}{D}, \frac{\Delta H}{D}\right)$ şi $\frac{l_{ad}}{l} = \varphi\left(\frac{\Delta H}{D}\right)$. Rezultalele obţinute contrazic în mod evident ipoteza secţiunilor plane.

În capitolul IV se studiază deformaţia volumetrică neuniformă în cel mai simplu caz de laminare (cu cilindrii necalibraţi). Pe baza aceleiaşi metode de experimentare se arată că neuniformitatea deformării în laminare este o consecinţă a neuniformităţii distribuţiei tensiunilor în zona de deformare plastică.

În capitolul V se prezintă un studiu experimental al deformaţiilor neuniforme, luîndu-se de data aceasta ca exemple concrete cazul forjării libere (refularea) şi a laminării la bluming. Remarcăm o serie de precizări aduse principiului interacţiunii dintre capetele rigide şi zona supusă deformării în bara laminată sau forjată (p. 143 — 153).

Capitolul VI reia aplicarea principiilor variaţionale în rezolvarea unor probleme ale teoriei laminării, aducîndu-se o serie de clarificări în ceea ce priveşte calculul eforturilor de laminare, a poziţiei secţiunii critice etc.

Se constată că problema determinării zonei de avans, pe care ne obişnuisem s-o considerăm rezolvată, este de fapt cu mult mai complexă, datorită tocmai neputinţei de a aplica în mod general ipoteza secţiunilor plane. Problema se complică extrem de mult, în special în cazul laminării semifabricatelor şi a profilatelor.

Capitolul VII, şi ultimul, consacrat chestiunii prinderii metalului de către cilindrii laminorului şi coeficientului de frecare externă, caută să pună într-o nouă lumină această problemă atît de controversată. Autorii susţin că, condiţiile prinderii şi ale trecerii ulterioare la procesul staţionar de laminare, depind atît de starea de tensiune, cît şi de starea de deformare, care se manifestă prin prezenţa zonei de aderenţă şi prin neuniformitatea deformaţiei.

★

Deşi partea experimentală din lucrarea de faţă nu aduce metode noi, valoarea materialului teoretic a cărţii este incontestabilă, atît prin analiza unor principii de bază în teoria laminării cît şi prin acele direcţii noi sugerate de autori şi pe care le-am menţionat înainte.

Credem că cunoaşterea acestei cărţi va fi de un real folos pentru toţi inginerii metalurgişti, laminorişti şi forjori, precum şi pentru cercetătorii ştiinţifici care se preocupă de problema aplicării teoriei plasticităţii la deformarea metalelor.

R. Fischgold

K.I.VASCENKO i L.SOFRONI, *Magnievîi Ciugun* (Fonta tratată cu magneziu) MASGHIZ, KIEV-MOSCOVA, 1957, 422 pag., 256 fig.,113 tab.

Fonta cu grafit nodular este considerată în stadiul actual ca un nou material de construcţie capabil să înlocuiască în multe cazuri oţelul şi fonta maleabilă, faţă de care prezintă avantajul unor proprietăţi de turnare mult mai bune. Avînd în vedere că şi celelalte proprietăţi ca rezistenţă la uzură, refractaritatea şi rezistenţa la coroziune sînt mai bune decît ale fontelor obişnuite, iar prelucrarea ei prin aşchiere nu implică dificultăţi, fac ca fonta cu grafit nodular să înlocuiască cu succes celelalte metale feroase şi neferoase. Cu toate aceste proprietăţi remarcabile ale acestei fonte, ea prezintă din punctul de vedere al obţinerii şi turnării, unele probleme nelămurite care duc la obţinerea unor rezultate inconstante. În literatura tehnică de specialitate se află un imens material documentar cu privire la această fontă, însă acest material este foarte dispersat prin diverse cărţi şi reviste.

Cartea prof.K.I. V a ş c e n k o şi L.S o f r o n i (R.P.R.), intitulată *Fonta tratată cu magneziu*, apărută în editura Maşghiz vine la timp să umple acest gol, prin prezentarea sistematică a unor date care analizează în mod ştiinţific materialul teoretic şi experimental acumulat pînă acum în domeniul fontelor cu grafit nodular. Cartea conţine în afară de cele mai importante date din literatură şi experienţele proprii ale autorilor, în legătură cu producerea fontei cu grafit nodular. În cuprins, compus din XI capitole, sînt tratate cele mai importante probleme care frămîntă pe cei care se ocupă cu elaborarea şi turnarea fontei cu grafit nodular, ca : alegerea compoziţiei chimice metode de modificare, proprietăţi fizico-mecanice şi de exploatare, precum şi domeniile de aplicare ale acestei fonte etc.

În capitolul I, care tratează despre formarea structurii, sînt detaliat analizate curbele de răcire ale fontei cenușii și albe, comparativ cu curbele de răcire ale fontei cu grafit nodular. De menționat este faptul că pînă în prezent acestei probleme nu i s-a dat toată atenția cuvenită în cărțile și monografiile apărute. De remarcat este faptul că autorii au interpretat caracteristicile diferite ale curbelor de răcire, ținînd seama de mersul procesului de grafitizare la diferitele fonte, ceea ce după părerea noastră apare ca logic și de unde se pot trage concluzii practice foarte importante.

Pe larg se analizează structura, forma și proprietățile grafitului din diferite fonte.

Un loc deosebit îl ocupă subcapitolul care tratează problema grafitizării, unde sînt analizate în mod critic diferitele teorii existente asupra grafitizării. Pe baza experiențelor proprii autorii au ajuns la concluzia că procesul grafitizării din diferite fonte și în special din fonta cu grafit nodular trebuie studiat nu numai folosind metodele clasice (călirea, analiza metalografică, analiza termică), ci trebuie avut în vedere în special schimbările volumetrice ale fontelor în timpul solidificării și răcirii lor (contracția liniară — volumul de retasuri — contracția de suprafață).

Rezultatele unor numeroase experiențe făcute de autori arată destul de convingător că procesul de grafitizare în fonta cu grafit nodular se deosebește de cel din fontele cenușii, în primul caz grafitizarea are loc într-o mare măsură în mod indirect prin descompunerea cementitei în stare solidă.

De remarcat este faptul că în ultima vreme o serie întreagă de cercetători*) studiază procesul de grafitizare de pe aceeași poziție (poziție oarecum contrară celei clasice, metalografice) rezultatele obținute fiind extrem de interesante. Ținem să menționăm, că în lucrare datele expuse în legătură cu procesul de grafitizare sînt corespunzătoare, în general, numai fontelor obișnuit folosite în turnătorii (fonte puțin hipoeutectice) și de aceea, unele concluzii nu pot fi extinse și pentru alte compoziții. De altfel ultimile cercetări ale lui K.I. Vaşcenko**) arată clar că în funcție de compoziția chimică și viteza de răcire, procesul de grafitizare poate avea alt aspect.

Problemei mecanismului creșterii grafitului i se acordă o atenție destul de mare, dat fiindcă această problemă în ultima vreme preocupă în mare măsură pe diferiți cercetători.

Capitolul II este consacrat tratării fontei cu magneziu. Sînt analizate în mod cronologic cele mai importante teorii privind acțiunea modificatoare a magneziului asupra formei grafitului. Din lucrare se desprinde ideea, că schimbarea proprietăților fizico-chimice ale fontei în urma tratării ei cu magneziu, constituie probabil efectul hotărîtor al magneziului.

În continuare, se arată posibilitățile de introducere a magneziului (sub formă de magneziu pur, prealiaje, amestecuri, brichete etc), precum și metodele principale de inoculare (cu clopote, sub presiune, în stare lichidă, în stare de pulbere etc).

Sînt descrise și analizate amănunțit diferitele construcții ale oalelor pentru modificare, insistîndu-se în special la metoda de inoculare a magneziului în antecreuzetul cubiloului și la introducerea magneziului în fontă, în stare lichidă. În cadrul aceluiași capitol se arată pe scurt metodele cele mai economice de preîncălzire și de desulfurare prealabilă a fontei supuse modificării. În lucrare este prezentată una dintre cele mai eficace, simplă și economică metodă de preîncălzire a fontei prin folosirea oxigenului la jgheabul cubiloului sau antecreuzetului, metodă care în ultima vreme se aplică cu mult succes.

Capitolul III cuprinde date asupra compoziței chimice și alegerii încărcăturii.

Se analizează pe scurt influența elementelor de bază, de aliere a gazelor precum și a elementelor antimodificatoare asupra structurii fontei cu grafit nodular. Se insistă însă, asupra schimbării compoziției chimice în timpul modificării și asupra formării zgurii.

În lucrare însă, nu se analizează cu toate acestea, în ce constă acțiunea antimodificatoare a elementelor ca, Ti, Pb, Bi, Sb etc. Desigur că această problemă este foarte complexă, necesitînd încă studii suplimentare dar putea să fie tratată mai amănunțit.

Proprietățile de turnare ale fontei cu grafit nodular, precum și procesul de obținere a pieselor sănătoase, sînt tratate în capitolul IV. De remarcat că marea majoritate a datelor din acest capitol sînt noi, originale și dezvăluie lucruri foarte interesante în privința mersului contracției liniare în fonta cenușie și fonta cu grafit nodular, precum și asupra formării volu-

*) I. S. H. Hughes, Foundry Trade Journal, 1952, t.93, nr. 1812, p.349 — 356; nr. 1813, p. 385—391; nr. 1814, p. 417—423; R.P.Dunphy et W.S.Pellini, *Memoires du Congrès International de Fonderie.* Bruxelles, 1951, p. 13 — 23—Wittmoser A., Giesserei, technisch — wissenschaftliche Beihefte, 1953, caiet 2, p. 571 — 585.

**) K.I. Vaşcenko, Liteinoie Proizdvodstvo, 1956, nr. 10.

mului de retasuri în aceste fonte. Aceste proprietăţi sînt bine interpretate, avîndu-se în vedere procesul de grafitizare din aceste fonte.

Capitolul se încheie cu exemple de scheme tehnologice de formare şi turnare a pieselor din fonta cu grafit nodular.

Capitolul V cuprinde date cu privire la proprietăţile fizice ale fontei cu grafit nodular (greutate specifică coeficient de dilatare termică liniară, proprietăţi magnetice, electrice etc). În capitolul VI sînt expuse date în legătură cu bazele tratamentului termic ale fontei cu grafit nodular precum şi tratamentul termic al pieselor turnate din această fontă. Se insistă în special asupra influenţei conţinutului de siliciu, mangan şi fosfor. Într-o lumină cu totul nouă este explicată formarea zonei periferice perlitice din piesele turnate din fontă cu grafit nodular şi fontă maleabilă în timpul recoacerii grafitizante pentru obţinerea unei structuri feritice. Din aceste date rezultă că P şi Mg au un rol hotărîtor în formarea acestei zone.

Capitolul VII tratează principalele proprietăţi mecanice (la încercări statice şi dinamice) precum şi influenţa pe care o are compoziţia chimică, viteza de răcire şi tratamentul termic asupra acestor proprietăţi. Se insistă în mod cu totul special asupra influenţei compoziţiei chimice, tratamentului termic şi rezistenţei la oboseală, a acestei fonte.

Într-un subcapitol sînt analizate proprietăţile mecanice ale fontelor la joasă şi înaltă temperatură. Din aceste date rezultă clar, că fonta cu grafit nodular reprezintă un material de construcţie situat între fonta cenuşie şi oţel. Proprietatea de rezistenţă la uzură a fontei cu grafit nodular este privită în comparaţie cu aceea a diferitelor oţeluri, fonte modificate şi metale neferoase.

Sînt analizate în acelaşi capitol proprietăţile de rezistenţă la coroziune în diferite medii, refractaritatea şi rezistenţa la creştere a fontei cu grafit nodular.

Analizei fontelor austenitice cu grafit nodular îi este dedicat capitolul VIII care scoate în evidenţă marile perspective ce se deschid pentru această calitate de fontă, datorită excelenţelor sale proprietăţi de rezistenţă la temperaturi înalte şi coroziune.

Capitolul IX tratează sudabilitatea, prelucrarea mecanică şi prin deformaţie plastică a fontei cu grafit nodular.

Capitolul X analizează diferitele forme de defecte, indicînd şi soluţii pentru combaterea lor. O importanţă deosebită se dă formării suflurilor periferice şi combaterii petelor negre.

Capitolul XI este dedicat domeniilor de folosire şi aplicare în practică a pieselor turnate din fontă cu grafit nodular. Lucrarea este însoţită de o bibliografie foarte vastă (de 412 poziţii) cuprinzînd aproape toate lucrările apărute în literatura tehnică mondială de specialitate.

Pentru a încheia trebuie să subliniem că lucrarea este scrisă la un nivel ridicat, într-un stil foarte clar, iar problemele fiind tratate metodic fac ca înţelegerea lucrării să nu prezinte dificultăţi.

Cartea este extrem de utilă cercetătorilor şi inginerilor care se ocupă cu problemele teoretice şi practice ale solidificării fontelor cu grafit nodular.

C. Cosneanu

JOHN BRADFORD, *Radioisotopes in industry* (Izotopi radioactivi în industrie). Reinhold publishing corporation, New York, 1953, 309 pag.

Lucrarea reprezintă o parte din referatele ţinute la Conferinţa *Radioizotopii în industrie* organizată de Institutul tehnologic CASE în colaborare cu Comisia pentru energia atomică din S.U.A.

Arătînd dezvoltarea pe care a înregistrat-o folosirea izotopilor radioactivi în scopuri ştiinţifice, medicale, agricultură şi industrie, coordonatorul lucrării îşi propune a orîndui materialele în aşa fel, încît să cuprindă toate cunoştinţele ce se posedă în domeniul utilizării izotopilor radioactivi.

La început, lucrarea cuprinde capitolele cu noţiuni generale, trece apoi la capitole ce cuprind aplicaţii din ce în ce mai particulare şi încheie cu un capitol ce priveşte producerea şi utilizarea izotopilor radioactivi din punct de vedere economic.

Capitolele cu generalităţi de la începutul lucrării cuprind noţiunile fundamentale despre structura nucleului atomic, procesele de fisiune, unităţile de măsură, metode şi aparate de detecţie şi măsurare, precum şi metode de obţinere şi purificare a izotopilor. Nivelul la care se expun aceste noţiuni este mediu, ele constituind cunoştinţele minime necesare inginerilor

tehnologi din diferite ramuri industriale ce vor să aplice izotopii radioactivi pentru rezolvarea anumitor probleme.

Tot ca un capitol de generalităţi figurează şi referatul despre protecţia contra radiaţiilor, problemă căreia toţi autorii îi acordă un loc important în fiecare referat în parte. Se dau tabele şi diagrame cu grosimile de absorbţie totală a radiaţiilor în diferite materiale precum şi dozele maxim admisibile de către organismul uman.

Poziţia centrală a lucrării este ocupată de aplicaţiile industriale ale izotopilor radioactivi. Această probelmă este tratată în mai multe articole care se completează reciproc, coordonatorului revenindu-i meritul de a fi evitat prea multe suprapuneri, deficienţă care însoţeşte de obicei lucrările de acest gen.

Descrierea aplicaţiilor practice nu se face în mod detaliat ci se dau noţiuni principiale, schiţe foarte clare şi sugestive suficiente pentru a fi adaptate şi în alte locuri similare, cu rezerva aparaturii folosite.

Aparatura este descrisă doar din punct de vedere funcţional ; se dau cîteva date despre construcţia nişelor şi amenajarea locurilor de lucru, dar nimic despre partea electronică.

Decontaminarea locurilor de muncă, înlăturarea reziduurilor, precum şi depozitarea materialelor radioactive trebuie efectuată după reguli bine stabilite şi acestea sînt precizate într-un capitol din lucrare, în mod detaliat.

Interesantă este procedura ce se foloseşte în Statele Unite pentru distribuirea izotopilor radioactivi. Nu se dau izotopi radioactivi decît acelor laboratoare care corespund atît ca aparatură cît şi ca personal tehnic, condiţiilor de tehnica securităţii.

În concluzie, lucrarea prezintă mult interes, cuprinzînd noţiuni din toate domeniile de utilizare a izotopilor radioactivi în tehnică.

Valoarea lucrării creşte mult datorită amplelor indicaţii bibliografice ce însoţesc fiecare capitol.

Alfred Kathrein

V.Z. ŞPIŢÎN, P.N.KODOCIOV, M.M.GOLUTVINA, A.F. KUZINA şi Z.A.SOKOLOVA, *Metode de lucru cu indicatori radioactivi*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1957

În editură tehnică a apărut, la începutul anului 1957, traducerea în limba romînă a cărţii *Metode de lucru cu indicatori radioactivi* scrisă de un colectiv de cercetători ai Institutului de chimie fizică al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

Scopul urmărit de autori, de a contribui la însuşirea rapidă a principiilor metodei de cercetare radiochimică de către cercetători, este realizat printr-o expunere clară a fenomenelor, aparatelor şi metodelor de lucru.

Din motive didactice, considerăm, că cele şaisprezece capitole cît cuprinde monografia recenzată ar fi trebuit regrupate în trei părţi mari, şi anume ;

— Prima parte (capitolele III şi I) urmăreşte de a înarma pe cititorul ce se iniţiază în astfel de probleme cu minimum de cunoştinţe teoretice, necesare înţelegerii aparaturii şi metodelor de lucru. Aici sînt tratate noţiunile şi problemele legate de legile transformărilor radioactive (viteza dezintegrării radioactive, legea de deplasare, familii şi lănţuiri radioactive, echilibru radioactiv) şi proprietăţile caracteristice ale radiaţiilor radioactive. Aceste probleme sînt redate în cea mai mare parte descriptiv, aparatul matematic folosindu-se numai acolo unde era absolut necesar.

— A doua parte (cap. II, IV, V, XV şi XVII) cuprinde analizarea condiţiilor de tehnica securităţii la manipularea substanţelor radioactive, descrierea aparatelor şi instalaţiilor necesare măsurării radioactivităţii, precum şi a modului de lucru la aceste instalaţii.

Capitolul de tehnica securităţii la manipularea substanţelor radioactive, cuprinde metodele de dozimetrie a radiaţiilor, mijloacele de protecţie contra acţiunii vătămătoare a radiaţiilor radioactive, regulile de lucru cu substanţe radioactive şi condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească încăperile de lucru.

În continuare, monografia recenzată cuprinde, fără a insista prea mult asupra amănuntelor constructive, descrierea principiului de funcţionare şi a caracteristicii de lucru a aparatelor cel mai frecvent utilizate pentru măsurarea principalelor feluri de radiaţii. Astfel se descrie, electrometru de torsiune cu cameră de ionizare, instalaţia de numărare pentru măsurarea intensităţii α, β şi γ şi contor cu autoextincţie pentru măsurarea intensităţii radiaţiilor β şi γ. Descrierea

aparatelor de măsură se termină cu analizarea a două dispozitive de protecție — de altfel cele mai utilizate — a contoarelor (orizontale și verticale) de particule β, pozitroni și cuante γ.

Descrierea modului de lucru la instalațiile amintite, urmează următorul plan : redarea schemei generale a instalației, succesiunea operațiilor la verificarea și punerea în funcțiune a instalației, stabilirea caracteristicii de lucru a contorului (atunci cînd este cazul), ordinea în care se efectuează operațiile de măsurare a activității și în sfîrșit prelucrarea matematică a rezultatelor obținute.

De remarcat — trăsătură caracteristică pentru multe capitole ale monografiei recenzate — că expunerile teoretice sînt urmate de exemple de probleme tip, care dau lucrării o valoare aplicativ mare.

— A treia parte cuprinde tratarea modului cum se pune problema în ansamblu și natura rezultatelor ce se pot obține numai în cîteva din problemele de cercetare științifică și domeniile de aplicare unde izotopii radioactivi sînt astăzi — în străinătate — curent utilizați .

Înainte de tratarea acestor probleme, monografia recenzată descrie, în funcție de caracterul și natura radiației, metodele de măsurare a energiei radiațiilor radioactive, determinarea activității absolute și relative a preparatelor solide, lichide și gazoase, și separarea (metoda chimică și electrochimică) și identificarea elementelor radioactive.

Ocupîndu-se de utilizarea izotopilor radioactivi, autorii analizează aplicativ, după o scurtă introducere teoretică, probleme de chimie analitică și chimie fizică, unde, pînă în prezent, izotopii radioactivi și-au găsit întrebuințare.

Astfel, se descrie analiza cantitativă prin metoda de precipitare în prezența unui indicator radioactiv, analiza cantitativă prin metoda diluării cu izotopi (indicată atunci cînd substanța de determinat se găsește într-un complex și cînd separarea ei totală prin metodele obișnuite este legată de dificultăți mari, iar uneori imposibilă), analiza calitativă și cantitativă prin activare (prin această metodă se pot determina cantități foarte mici dintr-un element, mai puțin de 10^{5}%), titrarea radiochimică, determinarea solubilității substanțelor greu solubile și în sfîrșit utilizarea atomilor marcați la studiul diferitelor reacții de schimb și constantelor de repartiție dintre faze.

C. Rizescu

F 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL II

1957

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil; ȘT. MANTEA: GH. VANCI; TR. DUMITRESCU; S. BERCU; I. CORNEA.

Redacția: București, str. Foișorului 41, raion Tudor Vladimirescu, telefon 9.20.42.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul II, nr. 4 1957

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

N. GERU, P. ILIESCU, A. MOROIANU şi E. CRUCIANU, Despre structura şi proprietăţile magnetice ale unor aliaje din sistemul Fe—C—Al . . . 397

MARIA BOLGIU, Spectrele de temperatură şi utilizarea lor ca metodă nouă de cercetarea materiei, cu exemplificare în cazul fierului şi al cîtorva oţeluri 415

MARIUS PROTOPOPESCU, Contribuţii la studiul durificării aluminiului tehnic prin aliere cu procente mici de elemente de adaos 425

METALURGIE EXTRACTIVĂ

TRAIAN TR. NEGRESCU, Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. VII. Capacitatea de absorbţie pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—BaO, în stare lichidă, la 1500°C 447

METALURGIA PULBERILOR

G. DAN, O. ŞTEFAN şi A. PROTOPOPESCU, Studiu asupra cuzineţilor din fier poros cu proprietăţi de rezistenţă la uzură îmbunătăţite 465

ELENA LĂBUŞCĂ şi GHEORGHE STANCU, Influenţa gradului de sinterizare asupra proprietăţilor magnetice ale feriţilor dubli de nichel 483

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

OLEG CUIDA, Îngroşarea şi subţierea pereţilor ţevilor din oţel (fără sudură) în urma tragerii la „gol" 491

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU şi EMIL POPA, Contribuţii la stabilirea unei metode de calcul a capacităţii maşinilor de măcinare 499

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. II. Analiza termodiferenţială a transformărilor talcului, pirofilitului şi montmorillonitelor 523

AL. BRANISKI, Cimenturi metalurgice de stronţiu 545

RECENZII 553

Index alfabetic 557

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome II, n° 4 1957

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

N. GERU, P. ILIESCU, A. MOROIANU et E. CRUCIANU, Sur la structure et les propriétés magnétiques de quelques alliages du système Fe—C—Al 397

MARIA BOLGIU, Les spectres de température et leur utilisation en tant que nouvelle méthode d'étude de la matière. Quelques résultats pour le fer et certains aciers 415

MARIUS PROTOPOPESCU, Contribution à l'étude du durcissement de l'aluminium technique par alliage à de faibles pourcentages d'éléments d'addition 425

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau. VII. Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2—CaO—BaO à l'état liquide, à 1500°C 447

MÉTALLURGIE DES POUDRES

G. DAN., O. ŞTEFAN et A. PROTOPOPESCU, Etude sur les coussinets en fer poreux aux propriétés de résistance à l'usure améliorées 465

ELENA LĂBUŞCĂ et GHEORGHE STANCU, L'influence du degré de frittage sur les propriétés des ferrites doubles de nickel 483

USINAGE DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

OLEG CUIDA, Epaississement et amincissement des parois des tubes en acier (sans soudure) par suite de leur étirage «à vide» 491

MINÉRAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. HUBER PANU et EMIL POPA, Contribution à l'établissement d'une méthode de calcul de la capacité des broyeurs 499

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. II. Analyse thermique différentielle des transformations du talc, de la pyrophyllite et de la montmorillonite . . 523

AL. BRANISKI, Ciments métallurgiques de strontium 545

COMPTES RENDUS 553

Index alphabétique 557

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том II, № 4 1957

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

Н. ДЖЕРУ, П. ИЛИЕСКУ, А. МОРОЯНУ и Е. КРУЧАНУ, О структуре и магнитных свойствах некоторых сплавов системы Fe — C — AL . 397

М. БОЛДЖИУ, Температурные спектры и их применение как новый метод исследования материи с примерами в случае железа и некоторых сталей 415

М. ПРОТОПОПЕСКУ, К вопросу об упрочнении технического алюминия присадкой малых количеств легирующих веществ . . 425

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Т. Т. НЕГРЕСКУ, Обессеривающая способность доменных шлаков. VII. Абсорбционная способность для серы шлаков системы SiO_2 — CaO — BaO в жидком состоянии при 1500° C . . . 447

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Г. ДАН, О. ШТЕФАН и А. ПРОТОПОПЕСКУ, Изучение подшипников скольжения из пористого железа с улучшенными износоустойчивыми свойствами 465

Е. ЛЭБУШКЭ и Г. СТАНКУ, Влияние степени спекания на свойства двойных ферритов никеля 483

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

О. КУЙДА, Утолщение и утончение стенок стальных труб (несварных) при их протяжке без оправки 491

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ХУБЕР ПАНУ и Э. ПОПА, К вопросу об установлении метода расчета производительности шаровых и стержневых мельниц . 499

О. БОЛДЖИУ и А. ДУМИТРЕСКУ, К термическому изучению минералов из пород. II. Термодифференциальный анализ превращений талька, пирофилита и монтмориллонитов 523

А. БРАНИСКИ, Стронцийсодержащие металлургические цементы . 545

РЕЦЕНЗИИ 553

Алфавитный указатель 557

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

DESPRE STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE MAGNETICE ALE UNOR ALIAJE DIN SISTEMUL Fe—C—Al

DE

N. GERU, P. ILIESCU, A. MOROIANU şi E. CRUCIANU

1. INTRODUCERE

Studiile efectuate pînă în prezent asupra sistemului Fe—C—Al au urmărit determinarea constituţiei structurale, stabilirea diagramei de echilibru şi, în mai mică măsură, proprietăţile fizico-mecanice ce caracterizează aliajele aparţinînd acestui sistem. În marea lor majoritate, aceste cercetări fiind efectuate pe aliaje cu conţinuturi ridicate în fier, cunoştinţele asupra sistemului Fe—C—Al se limitează la porţiunea din diagramă dinspre vîrful Fe—(max. 4% C şi 20—30% Al).

Pentru acest domeniu, există o deplină concordanţă între rezultatele diferiţilor cercetători [1], [2], [3], [4] în privinţa aspectelor structurale şi fazelor prezentate. Se ştie astfel că adăugarea de aluminiu aliajelor Fe—C determină în primul rînd importante modificări în aspectele structurale. Aceste modificări se produc în direcţia schimbării raportului cantitativ dintre diferiţii constituienţi (la conţinut egal în carbon, cantitatea de perlită creşte o dată cu creşterea conţinutului în aluminiu) cît şi în direcţia schimbării gradului lor de dispersie (cu creşterea conţinutului în aluminiu, perlita devine din ce în ce mai fină). Cînd conţinutul în aluminiu a atins un oarecare procent apar faze noi, cum ar fi grafitul, sau faza intermediară ε, căreia îi corespunde o reţea cubică [3].

Paralel cu aceste schimbări în aspectul structural, sînt semnalate şi schimbări mai intime ce privesc însăşi natura fazelor, cum ar fi de pildă schimbările din compoziţia şi structura reticulară a feritei sau cementitei [3].

Soluţia solidă α poate dizolva pînă la 35% aluminiu şi în funcţie de cantitatea de aluminiu dizolvată avem a face cu soluţii solide α în care atomii sînt distribuiţi la întîmplare sau cu suprareţea corespunzătoare formulei Fe_3Al sau FeAl [3].

În privinţa cementitei, T a k e d a (citat după [3]) presupune că ea dizolvă o oarecare proporţie de aluminiu, în urma cărui fapt capătă proprietăţi similare cu faza cementitică din sistemul Fe—W—C.

Pentru determinarea diagramei de echilibru, s-au făcut mai multe încercări [3], [4] de a se reda imaginea unor secţiuni verticale şi orizontale prin diagramă, natural aceasta tot numai pentru domeniul ce cuprinde vîrful fierului.

Datorită complexităţii problemei şi greutăţilor experimentale deosebite, rezultatele obţinute diferă foarte mult de la cercetător la cercetător, astfel încît problema domeniilor de stabilitate corespunzătoare fiecărei faze nu este încă clarificată.

De asemenea, părerile sînt împărţite şi în ceea ce priveşte natura fazei ε. Astfel, în timp ce O. V . K e i l şi O. J u n g w i r t h [1] consideră faza ε ca fiind o carbură de Fe şi Al, A. B. E v e r e s t (citat după [4]) este de părere contrară. E. S ö h n c k e n şi E. P i w o w a r s k y[2] o aseamănă fazei Fe—Si din aliajele Fe—Si—C. F. R. M o r r a l [3], pe baza cercetărilor microscopice şi analizei cristaline a ajuns la concluzia că fazei ε îi corespunde o reţea cubică cu patru atomi în celulă unitară. Atomii de aluminiu ocupă colţurile cubului elementar iar atomii de fier centrele feţelor cubului.

Această structură corespunde formulei Fe_3Al. M o r r a l arată că faza ε conţine şi 4% C.

În legătură cu proprietăţile fizico-mecanice ale acestor aliaje, cunoştinţele noastre sînt şi mai limitate, această problemă reţinînd pînă în prezent, numai în mică măsură atenţia cercetătorilor.Astfel, despre proprietăţile magnetice ale aliajelor Fe—C—Al cunoaştem numai o singură lucrare mai completă, care aparţine fizicianului I. L. S n o e c k [5]. În această lucrare se subliniază posibilitatea folosirii, cu importante avantaje economice, a unora dintre aliajele aparţinînd acestui sistem, ca materiale magnetic dure.

Dată fiind importanţa teoretică şi practică deosebită, pe care o prezintă această problemă, se impune pentru explicarea diferitelor sale aspecte, efectuarea unor cercetări sistematice. În cele ce urmează, autorii îşi propun să aducă o contribuţie în rezolvarea acestei importante probleme.

2. ALEGEREA MATERIALELOR PENTRU CERCETARE ŞI ELABORAREA LOR

Cercetările prezentate în lucrarea de faţă se bazează pe studiul a aproximativ 50 de aliaje din sistemul Fe—C—Al, bogate în fier. Alegerea acestor aliaje a fost făcută astfel încît compoziţiile lor să acopere domeniul de la 1 la 2,3% C şi de la 1 la 13% Al. Compoziţiile lor sînt date în tabloul nr. 1.

Aliajele în chestiune au fost elaborate într-un cuptor cu inducţie cu o capacitate de 180 kg. Dintr-o şarjă s-au turnat aproximativ şase compoziţii cu acelaşi conţinut în carbon şi conţinut variabil în aluminiu.

Tabloul nr. 1

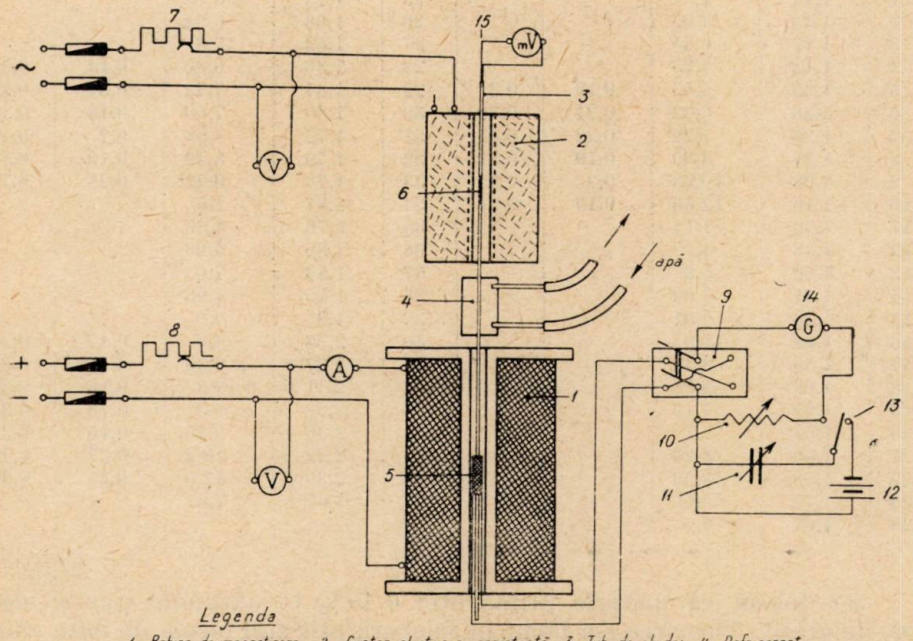
Nr. aliaj	Compoziţia chimică				Nr. aliaj	Compoziţia chimică			
	C	Al	Mn	Si		C	Al	Mn	Si
1	1,15	1,8			25	1,73	6,18		
2	1,16	4,05			26	1,68	6,64		
3	1,17	6,35			27	1,62	7,8		
4	1,13	7,25			28	1,86	6,80	0,14	0,3
5	1,35	5,55	0,19	0,3	29	1,84	7,22	0,37	0,33
6	1,28	6,52	0,21	0,39	30	1,80	7,60	0,18	0,47
7	1,26	7,22	0,22	0,42	31	1,72	7,98	0,2	0,42
8	1,29	8,50	0,19	0,51	32	1,79	8,49	0,19	0,46
9	1,28	10,33	0,2	0,55	33	1,78	9,22	0,25	0,75
10	1,16	12,69	0,19	0,51	34	1,87	1,6		
11	1,30	1,14			35	1,78	4,66		
12	1,33	4,50			36	1,85	5,96		
13	1,30	6,8			37	1,83	7,0		
14	1,31	7,02			38	1,85	7,93		
15	1,26	9,01			39	1,9	9,0		
16	1,21	11,0			40	2,38	4,0	0,17	0,3
17	1,59	3,12			41	2,37	6,36	0,45	0,3
18	1,69	5,56			42	2,41	7,3	0,16	0,31
19	1,57	7,13			43	2,38	8,3	0,18	0,31
20	1,65	7,7			44	2,36	9,15	0,16	0,31
21	1,59	8,20			45	2,32	10,2	0,27	0,41
22	1,58	8,50			46	2,35	12,0	0,25	0,30
23	1,72	3,05			47	1,67	7,0		
24	1,67	7,0							

S-a folosit ca materie primă oţel 0,45% C, aluminiu pur şi electrozi de grafit. Turnarea s-a făcut în miezuri, atît sub formă de bare cilindrice cu $\varnothing = 10$ mm şi $l = 350$ mm cît şi sub formă de bare cu secţiunea dreptunghiulară de 10/20/350 mm. Din aceste bare s-au prelucrat eşantioane pentru cercetarea microscopică şi epruvete pentru determinări magnetice.

3. METODE DE CERCETARE

Toate materialele au fost supuse analizei microscopice, atît în stare brută de turnare, cît şi în stări structurale obţinute prin diferite tratamente termice. Pe materiale similare, s-au făcut determinări de inducţie remanentă şi în cîmp coercitiv. Determinările magnetice s-au efectuat cu ajutorul unui permeametru—prin metoda balistică—folosind un galvanometru balistic cu următoarele constante : 0,3. 10^{-8} C/mm şi $0{,}6 \cdot 10^{-9}$ A/mm. Paralel cu aceasta, materialele în stare brută au fost supuse analizei termomagnetice. Schema instalaţiei este redată în figura 1. Caracteristică pentru instalaţia folosită este căderea liberă a eşantionului încălzit, în bobina balistică, conectată printr-un sistem de etalonare la un galvanometru balistic, ale cărei caracteristici au fost date mai sus. Pentru determinările magnetice au fost folosite probe cu secţiune dreptunghiulară.

10/20 mm avînd lungimea de 80 mm. Analiza termomagnetică s-a făcut pe eşantioane cilindrice cu ∅ 6 mm, avînd lungimea de 100 mm. În general, valorile date în tabele reprezintă media a cîte trei determinări, pe probe identice.



Legenda

1 - Bobina de magnetizare. 2 - Cuptor electric cu rezistenţă. 3 - Tub de ghidaj. 4 - Refrigerent. 5 - Bobina balistică. 6 - Probă. 7 - Reostat. 8 - Reostat. 9 - Inversor. 10 - Cutie decadică cu rezistenţă. 11 - Cutie cu condensator etalon. 12. Acumulator. 13 Contactor basculant. 14 Godeu cu mercur. 15. Termocuplu

Fig. 1. — Schema instalaţiei termomagnetice,

4. REZULTATELE EXPERIMENTALE

Studiul microscopic al aliajelor în stare brută de turnare a dus la rezultate asemănătoare cu cele obţinute în lucrările anterioare. Microstructurile corespunzătoare stării brute de turnare a aliajelor nr. 5,6,7,8,9, 10,25,26,27,47 sînt redate în figurile 2—11.

Pe aceste micrografii, reprezentînd două serii de aliaje cu conţinut constant în carbon, se pot observa modificările structurale produse prin creşterea conţinutului de aluminiu. Astfel, în cazul aliajelor nr. 5—10 al căror conţinut în carbon este aproximativ egal cu 1,28% se observă, la conţinuturi scăzute în aluminiu, alături de constituientul perlitic foarte fin şi o fază de culoare albă, care la un conţinut de 7,2% aluminiu nu mai este observabilă.

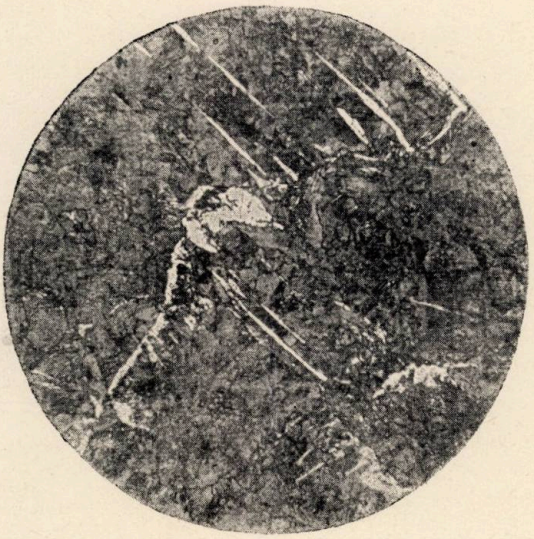


Fig. 2. — Aliaj 5. 1,35 % C : 5,55 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

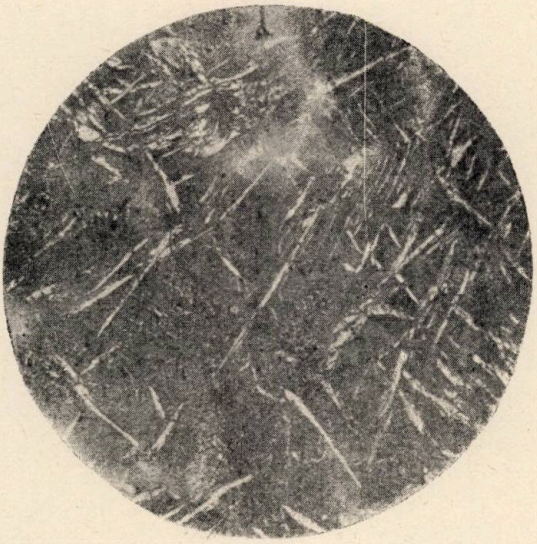


Fig. 3. — Aliaj 6. 1,28 % C ; 6,52 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

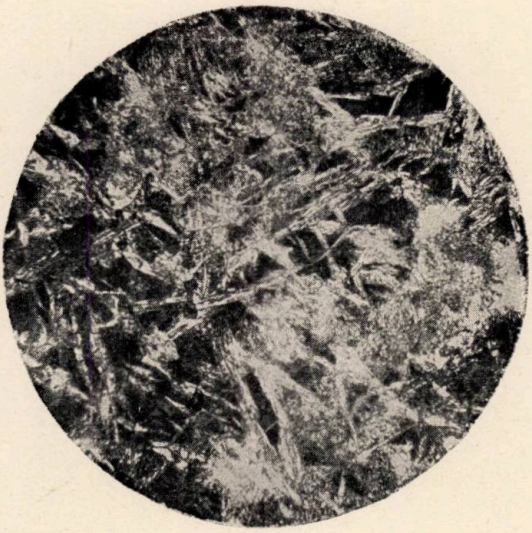


Fig. 4. — Aliaj 7. 1,26 % C; 7,22 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

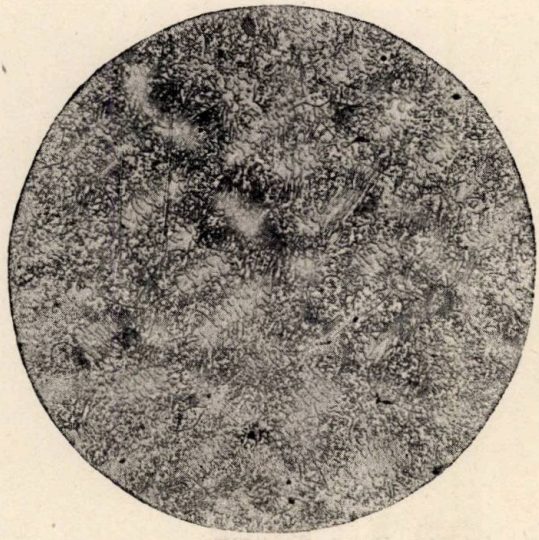


Fig. 5. — Aliaj 8. 1,29 % C; 8,50 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

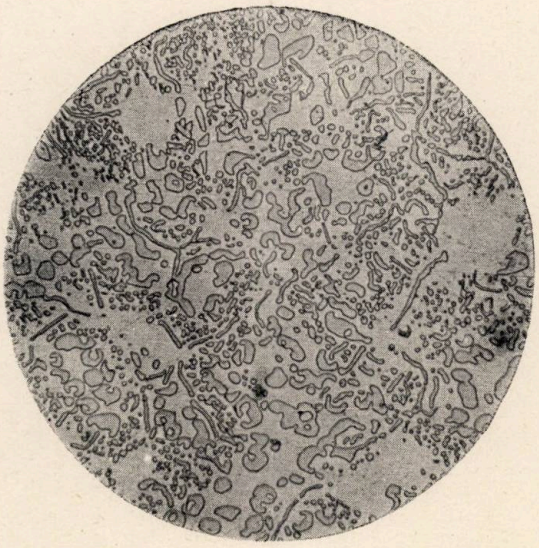


Fig. 6. — Aliaj 9. 1,28% C; 10,33% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.

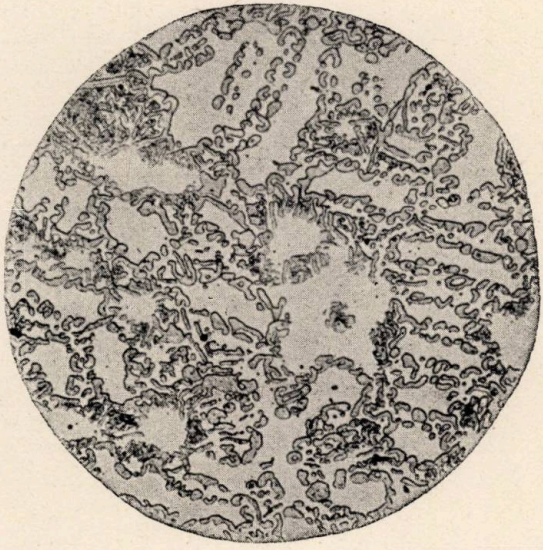
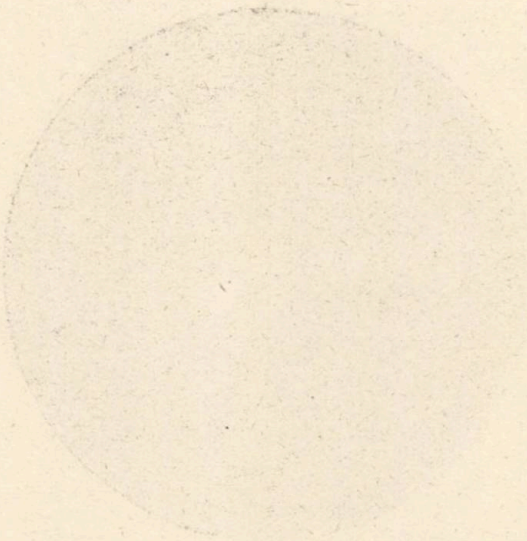
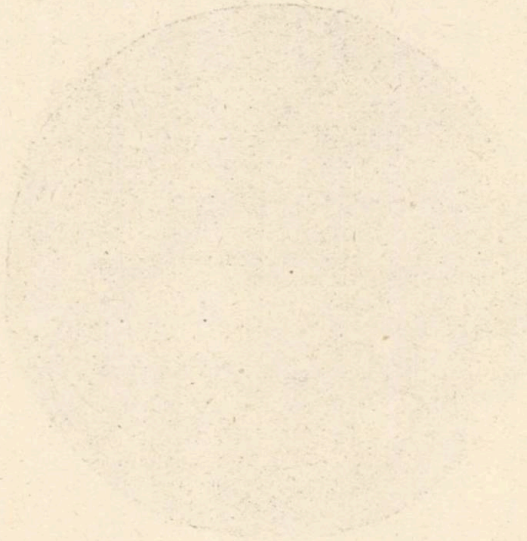


Fig. 7. — Aliaj 10. 1,16% C; 12,69% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.





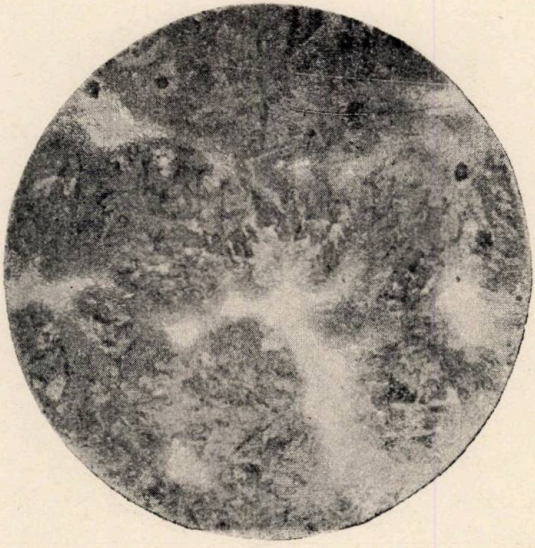


Fig. 8. — Aliaj 25. 1,73 % C; 6,18 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

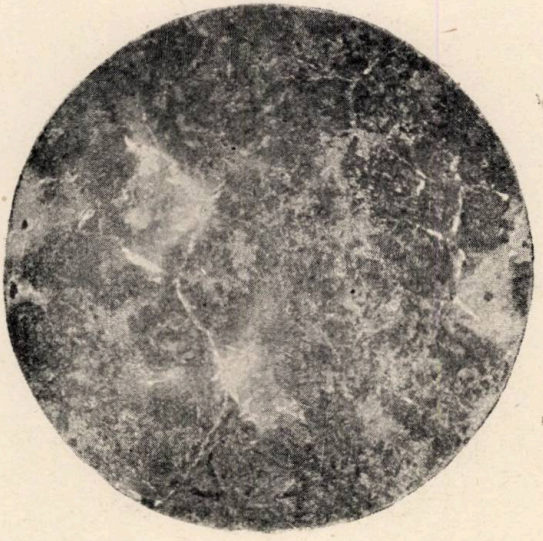


Fig. 9. — Aliaj 26. 1,68 % C; 6,64 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

Fig. 10. — Aliaj 47. 1,67 % C; 7% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.

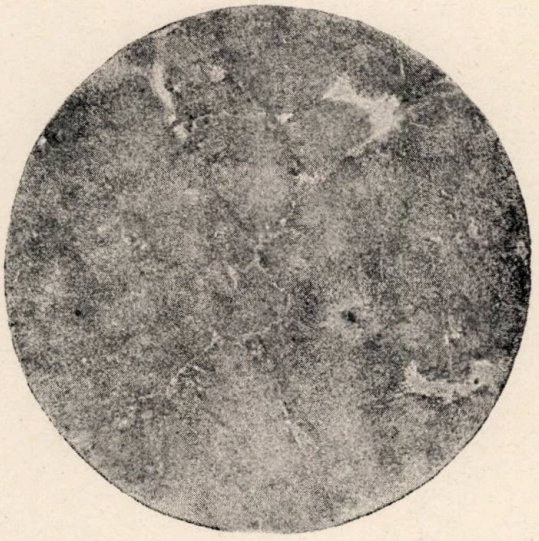
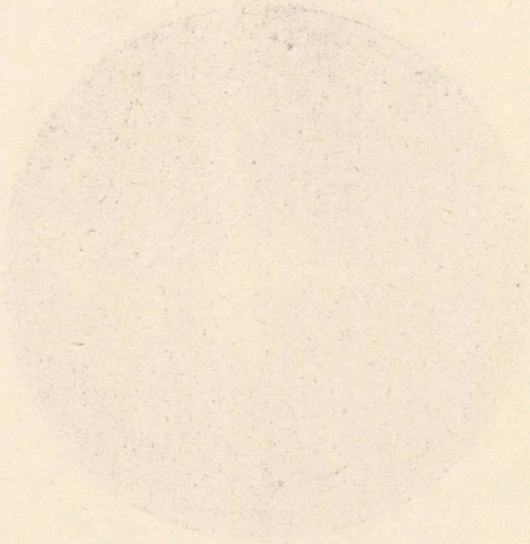
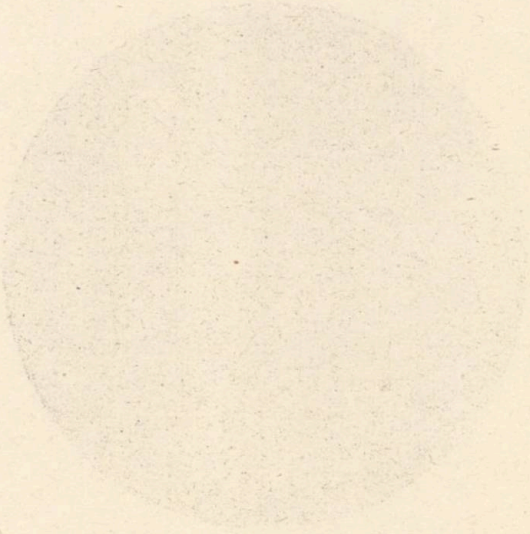


Fig. 11. — Aliaj 27. 1,62 % C; 7,8% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.





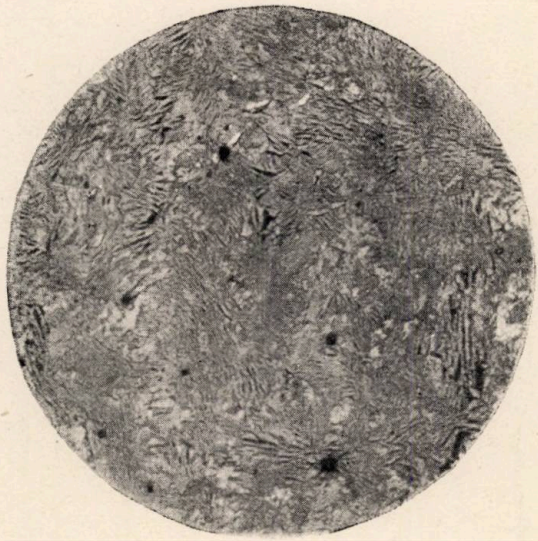


Fig. 12. — Aliaj 5. 1,35 % C; 5,55 % Al. Structură brută de turnare. Atac picsrat de sodiu. × : 250.

Fig. 13. — Aliaj 4. 1,13 % C; 7,25 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250

Fig. 14. — Aliaj 14. 1,31% C; 7,02% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.

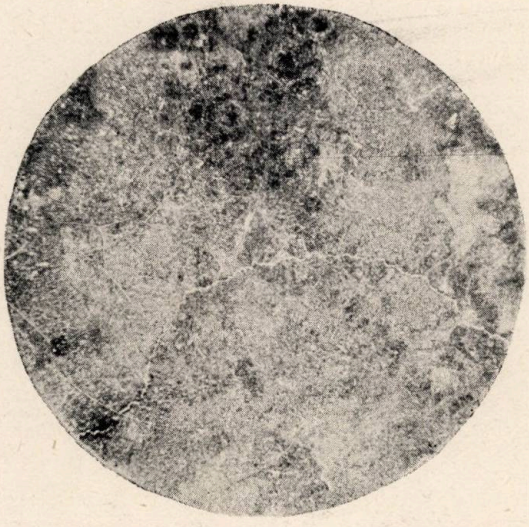


Fig. 15. — Aliaj 29. 1,84% C; 7,22% Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2%. × : 250.

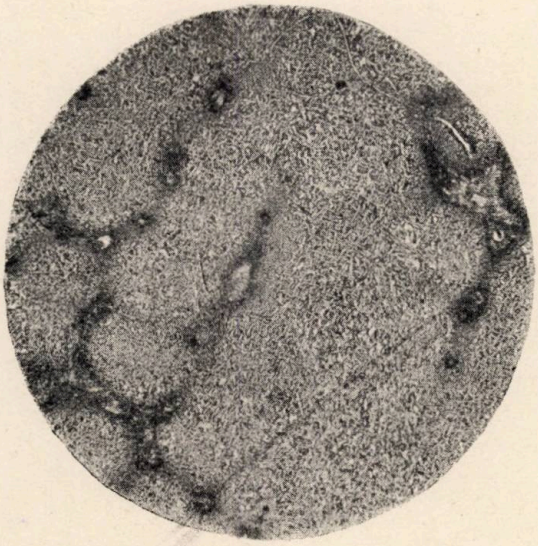


Fig. 16. — Aliaj 42. 2,41 % C; 7,3 % Al. Structură brută de turnare. Atac nital 2 %. × : 250.

Deoarece aluminiul deplasează punctul eutectoid al diagramei Fe—C la stînga, nu se poate admite că aceasta este de natură feritică. Nici natură cementitică nu i se poate atribui, deoarece această fază nu se înnegrește în urma atacului cu picrat de sodiu (fig. 12).

Keil și Jungwirth o consideră ca provenind de pe urma unor fenomene de segregație. Această ipoteză a fost confirmată de Piwowarski care a arătat că încălzirea îndelungată duce la dispariția fazei albe. În încercările noastre, această fază a dispărut complet în urma unei recoaceri de $1^1/_2$ oră la 1180°C.

În ceea ce privește aspectul perlitic, la conținuturi mici în aluminiu, perlita este foarte fină; la conținuturi mai ridicate (~ 7% Al), perlita devine grăunțoasă și din ce în ce mai grosolană, pentru ca peste 8 — 9% Al să tindă treptat spre forme globulare grosolane. La conținut aproximativ egal în aluminiu (fig. 13,4,14,10,15,16) creșterea conținutului în carbon provoacă apariția unor modificări în aspectul microscopic, care se reduc la aceia că perlita fin lamelară pînă la conținuturi în carbon de ordinul 1,65% începe să-și piardă aspectul lamelar.

Analizele termomagnetice redate în figurile 17—26 pun de asemenea în evidență importante transformări structurale. La conținuturi mici în aluminiu (fig. 17) se constată prezența a două faze feromagnetice cu puncte Curie foarte apropiate de ale feritei și cementitei. Pe măsură ce conținutul în aluminiu crește, carbonul fiind menținut aproximativ constant, punctul Curie al feritei scade continuu, ajungînd ca la un conținut de 12,69% Al să coboare la aproximativ 600°C (fig. 22). În același timp magnetizarea de saturație a feritei scade treptat de la aproximativ 410 unități convenționale pentru aliajul nr. 5 (fig. 17) la aproximativ 280 unități convenționale pentru aliajul nr. 10 (fig. 22).

Punctul Curie al cementitei scade cu conținutul de aluminiu, concomitent cu contribuția sa la magnetizarea de saturație a eșantionului, ajungînd ca la conținutul de 8,50% Al (fig. 20) să nu mai fie perceptibil.

Prin creșterea mai departe a conținutului de aluminiu, curbele termomagnetice (fig. 21, 22, 25, 26) indică din nou prezența, alături de ferită, a unei faze cu contribuție din ce în ce mai însemnată la magnetizarea de saturație a probei și cu punct Curie din ce în ce mai ridicat.

Confruntarea rezultatelor studiului microscopic cu cele ale analizei termomagnetice, permite a trage unele concluzii privind natura fazelor prezente.

După cum s-a arătat, în aliajele ce conțin un procent scăzut în aluminiu sînt prezente, ca faze, ferita și cementita. Scăderea continuă a punctului Curie la cementită, indicată de curbele termomagnetice, dovedește că cementita își schimbă compoziția pe măsură ce conținutul de aluminiu crește. Această schimbare de compoziție se realizează, probabil, prin substituirea treptată a atomilor de fier din carbura de fier prin atomi de aluminiu, obținîndu-se astfel o carbură de tipul $(Fe, Al)_3C$.

După cum rezultă din analiza microscopică, micșorarea contribuției cementitei la magnetizarea totală a probei nu poate fi explicată prin scăderea cantității de cementită, ci ca urmare a schimbării compoziției sale.

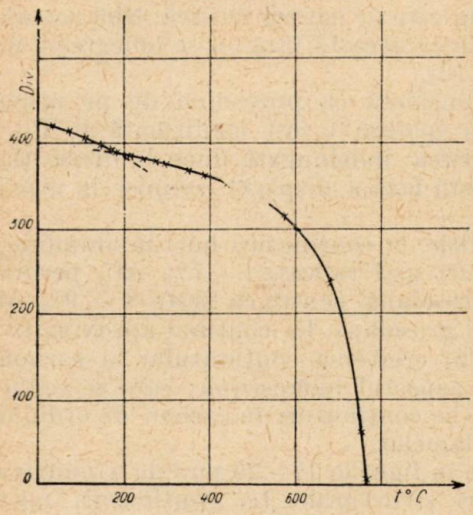


Fig. 17. — Aliaj 5. 1,35% C; 5,5% Al. Netratat termic.

Fig. 18. — Aliaj 6. 1,28% C; 6,5 Al. Netratat termic.

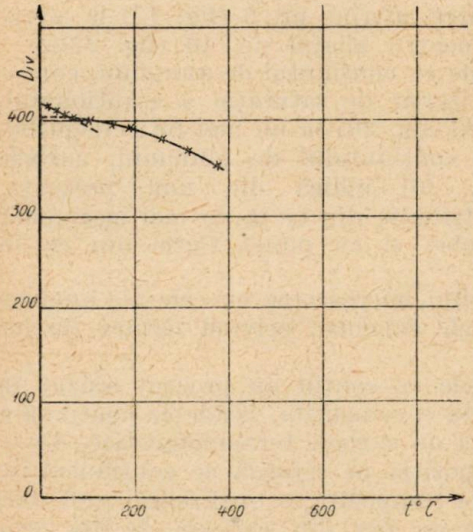


Fig. 19. — Aliaj 7. 1,26% C; 7,22% Al. Netratat termic.

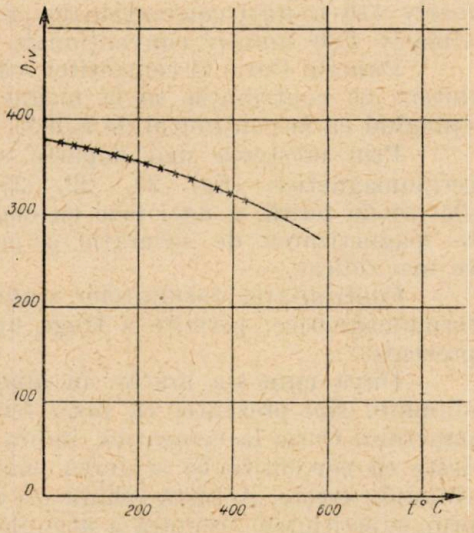


Fig. 20. — Aliaj 8. 1,29% C; 8,50 % Al. Netratat termic.

Creșterea treptată a punctului Curie și a magnetizării de saturație a acestei faze în aliajele cu peste 8% Al precum și schimbările structurale intervenite, arată că de data aceasta nu se mai poate vorbi de o fază cementitică.

În aliajele care conțin în jur de 8% Al au loc transformări mai esențiale decît simpla substituire a fierului din cementită, care duc, așa cum a arătat F. R. Morral, röentgenografic, la o nouă fază cu rețea proprie.

După cum rezultă din analiza termomagnetică, această fază denumită ε, nu are o compoziție fixă, punctul Curie corespunzător crescînd cu conținutul de aluminiu din aliaj, pentru a atinge aproximativ 200°C la 12,69% Al (fig. 22). Paralel are loc o creștere remarcabilă a magnetizării sale de saturație. Totuși, contribuția fazei ε la magnetizarea totală a probei, nu poate fi dată numai pe seama creșterii magnetizării sale de saturație ci, după cum se observă din micrografiile 6 și 7, se datorește și creșterii sale cantitative.

În continuare s-au studiat aspectele structurale și proprietățile magnetice obținute prin călire în diferite medii. Temperatura de încălzire aleasă pentru călire a fost 1160°C. Răcirea s-a făcut în cuptor, în aer, în ulei și în apă.

În cazul răcirii în cuptor nu s-au obținut modificări structurale importante în afară de omogenizare și dispariția fazei albe semnalate la aliajele cu carbon și aluminiu mai scăzut.

Pentru aliajele cu carbon mai scăzut (1,1 — 1,3%) și conținuturi de aluminiu < 8% ră-

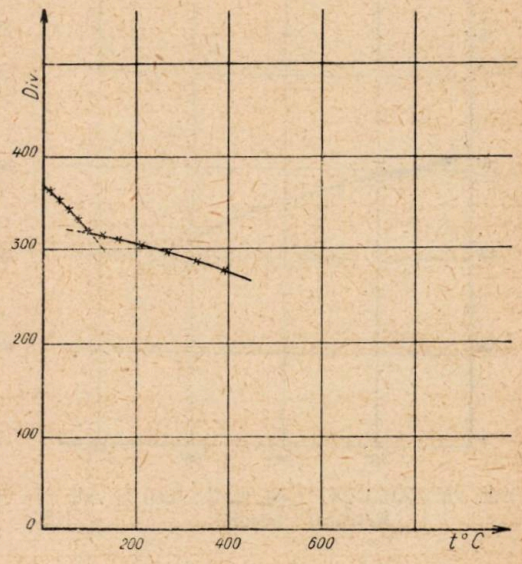


Fig. 21. — Aliaj 9. 1,28 % C; 10,33 % Al. Netratat termic.

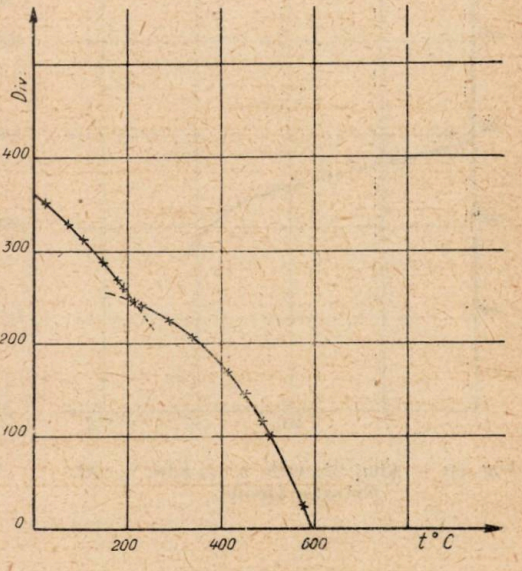


Fig. 22. — Aliaj 10. 1,16% C; 12,69% Al. Netratat termic.

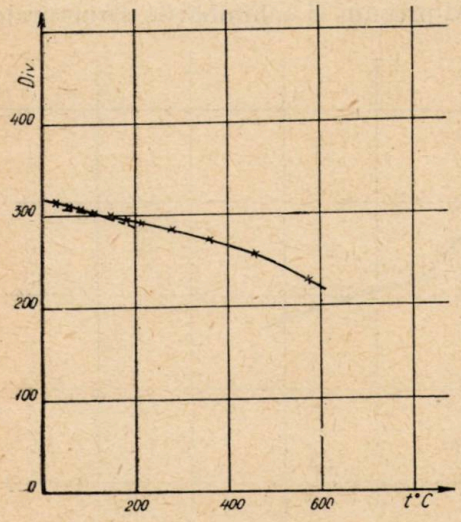


Fig. 23. — Aliaj 28 : 1,86 % C ; 6,80 % Al. Netratat termic.

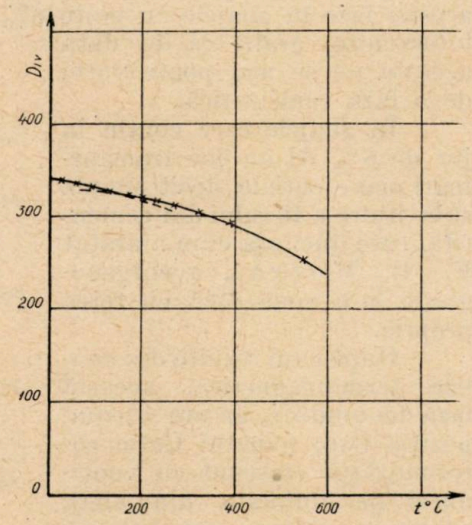


Fig. 24. — Aliaj 30. 1,80 % C ; 7,60 % Al. Netratat termic.

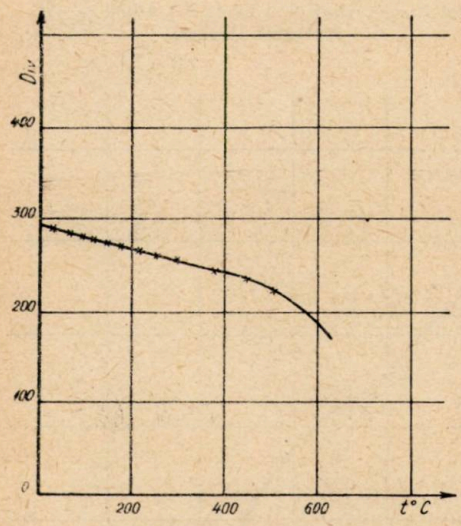


Fig. 25. — Aliaj 32. 1,79 % C ; 8,94 % Al. Netratat tremic.

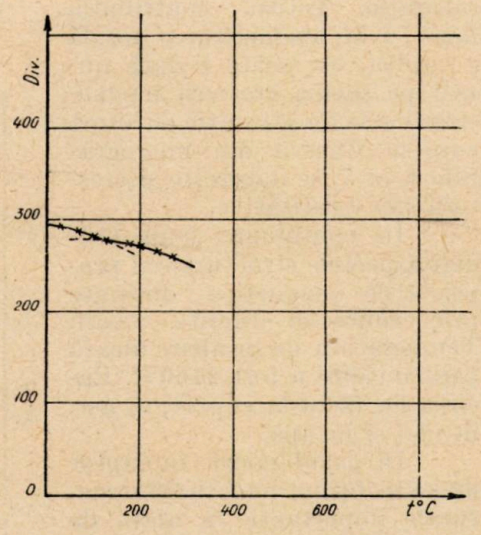


Fig. 26. — Aliaj 33. 1,78 % C ; 9,22 % Al. Netratat termic.

cirea în aer, ulei sau apă a dus la obţinerea unor structuri martensitice uneori cu troostită sau austenită reziduală (fig. 27,28,29). Aliajele din această categorie, dar cu conţinuturi mai mari în aluminiu, tratate termic în aceleaşi condiţii, nu suferă schimbări vizibile în raport cu structura iniţială. La conţinut de carbon mai ridicat, călirea în aer duce la obţinerea unor structuri formate din martensită cu troostită (fig. 30 şi 31). În unele cazuri (fig. 30) limita foştilor grăunţi de austenită apare conturată de o reţea din cementită aliată. Răcite în ulei şi apă, aceleaşi materiale duc, în ordinea crescîndă a conţinutului în aluminiu, la structuri formate din martensită şi austenită reziduală (fig. 32, 33) sau austenită (fig. 34), eventual cu precipitări de fază ε.

Plecînd de la structuri martensitice, prin revenire, pînă la temperatura de 300°C nu se obţin schimbări sensibile în aspectul microscopic. Revenirea la temperaturi mai ridicate duce la descompunerea treptată a acelor de martensită, care trec într-un amestec foarte fin de ferită şi fază ε.

Prin revenire, materialele cu structură austenitică trec în martensită şi mai departe în ferită şi fază ε (fig. 35). Transformarea de la austenită la martensită are loc, pentru un aliaj cu 1,85% C şi 7,9% Al, cu viteză relativ mare într-un domeniu de temperaturi relativ restrîns, cuprins între 280 — 320°C pentru a continua apoi, concomitent cu descompunerea martensitei în ferită şi fază ε, pînă la aproximativ 600°C, cînd transformarea devine totală (fig. 36).

Analiza termomagnetică a unor aliaje călite la austenită şi revenite la 450°C timp de trei ore (fig. 37) arată că în aceste condiţii de revenire transformarea nu a cuprins decît aproximativ 1/3 din volumul materialului. La încălzire se constată o scădere continuă a magnetizării de saturaţie pînă la temperatura de 280°C.Mai departe urmează o creştere accentuată a magnetizării de saturaţie pînă la aproximativ 640°C, după care variaţia magnetizării cu temperatura capătă alura corespunzătoare feritei. La răcire se descrie o curbă termomagnetică asemănătoare cu a feritei, fără a se pune în evidenţă prezenţa unei alte faze feromagnetice. Totuşi ramura descendentă a curbei de încălzire, corespunzătoare temperaturilor pînă la 280°C, permite a trage concluzia că la revenirea făcută s-a precipitat şi faza ε, al cărui punct Curie ridicat indică un conţinut mare de aluminiu. Creşterea saturaţiei magnetice între 280 — 640°C, ce rezultă din aspectul ascendent al curbei de încălzire în acest interval de temperatură, se explică prin continuarea transformărilor austenită-martensită-ferită + fază ε.

Faptul că la răcire nu apare în evidenţă punctul Curie al fazei ε se datoreşte probabil modificării compoziţiei iniţiale a fazei ε care, în timpul încălzirii, trece treptat de la conţinuturi mari în aluminiu spre conţinuturi corespunzătoare distribuţiei de echilibru a aluminuilui între faza ε şi ferită.

Rezultatele măsurătorilor magnetice sînt date în tabloul nr. 2. Analiza acestor rezultate confirmă întru totul observaţiile făcute mai sus în legătură cu modificările structurale generate de variaţia compoziţiei chimice şi de tratamentul termic. De pildă, inducţia remanentă a aliajelor cu aproximativ 1,28% carbon (tabloul nr. 2), aliajele 5,6,7,8,9,10, în

stare brută de turnare, suferă o scădere la conținutul de aproximativ 8% Al. În general cîmpul coercitiv al aliajelor în stare brută de turnare este mic. După călire se obțin inducții remanente mai scăzute, în schimb se observă o creștere a cîmpului coercitiv. Este important de semnalat valoarea relativ mare a cîmpului coercitiv ce se obține prin călire în apă sau ulei la unele materiale cu conținut de 1,5 pînă la 1,8% C și Al de la 7—8,5% (tabloul nr. 2, aliajele 21,31 etc).

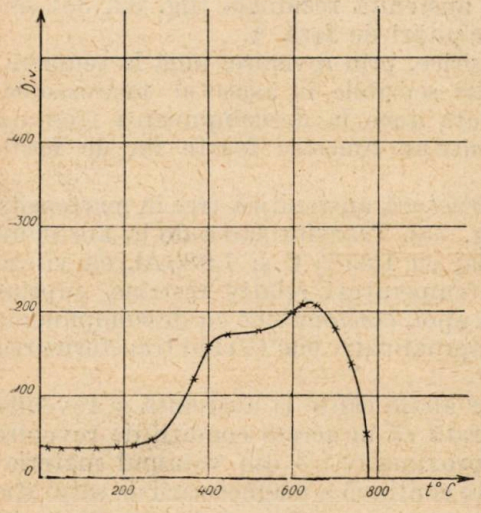


Fig. 36.—Aliaj 38. 1,85 % C : 7,93% Al. Călit în ulei de la 1160°C.

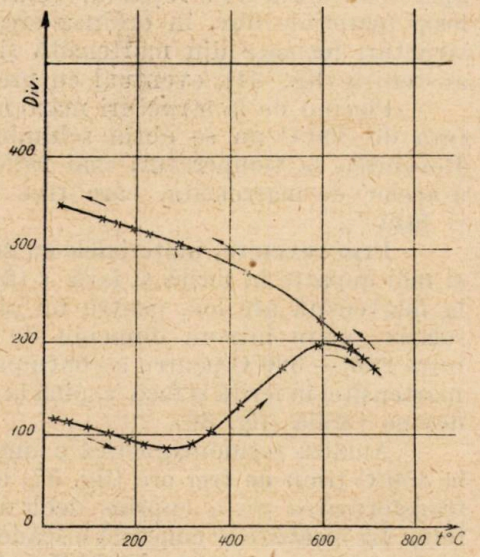


Fig. 37. — Aliaj 21. 1,59 % C ; 8,20 % Al. Călit în ulei de la 1160°C și revenit 3 ore la 450°C.

Structural, acestor materiale le corespund austenită cu precipitări de fază ε. Cînd faza ε lipsește (aliajul 26 călit în ulei și apă sau aliajul 27 călit în ulei), atît cîmpul coercitiv cît și inducția remanentă au valori foarte scăzute. Prin revenire de scurtă durată la temperaturi de 300—350°C se obține uneori o ușoară creștere a cîmpului coercitiv, în primul caz simultan cu o creștere mai însemnată a inducției remanente. Revenirile la temperaturi mai ridicate (400—500°C) sau timp mai îndelungat, duc întotdeauna la micșorarea treptată a cîmpului coercitiv, inducția remanentă continuînd să crească. În cel de-al doilea caz începutul revenirii produce totdeauna o creștere pronunțată a cîmpului coercitiv și a inducției remanente. La reveniri mai îndelungate se observă și fenomenul de scădere treptată a cîmpului coercitiv.

Cea mai convenabilă asociere a proprietăților magnetice a fost obținută prin revenire timp de o oră la temperatura de 350°C. Considerăm însă că cercetarea mai departe a influenței diferiților factori asupra tratamentului termic poate duce la rezultate mult mai bune. În legătură cu aceasta credem că are o importanță deosebită nu numai dispersia fazei

Fig. 27. — Aliaj 5. 1,35 % C; 5,5 % Al. Călit în ulei de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

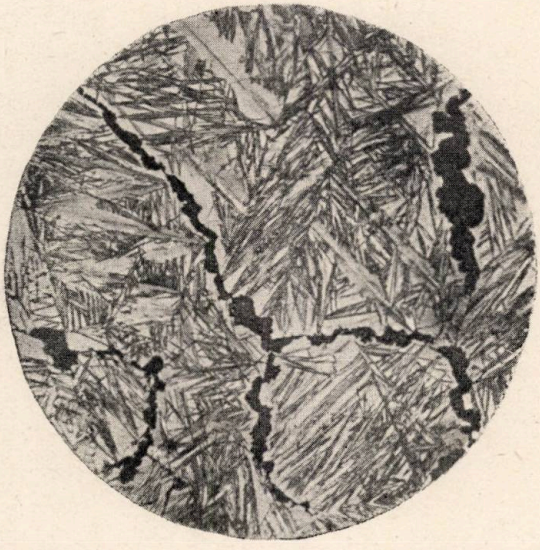


Fig. 28. — Aliaj 4. 1,13 % C; 7,25 % Al. Călit în aer de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

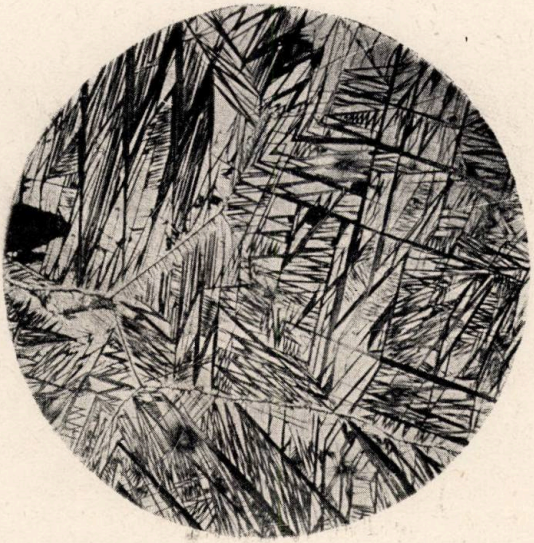


Fig. 29. — Aliaj 4. 1,13 % C ; 7,25 % Al. Călit în ulei de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

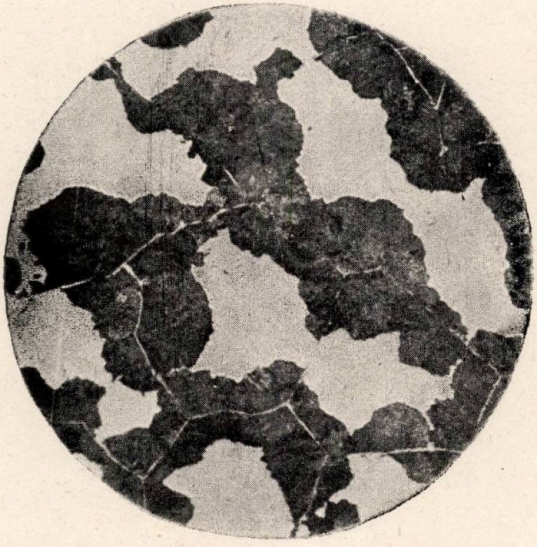


Fig. 30. — Aliaj 23. 1,72 % C ; 3,05 % Al. Călit în aer de la 1160°C, Atac nital 2 %. × : 250.

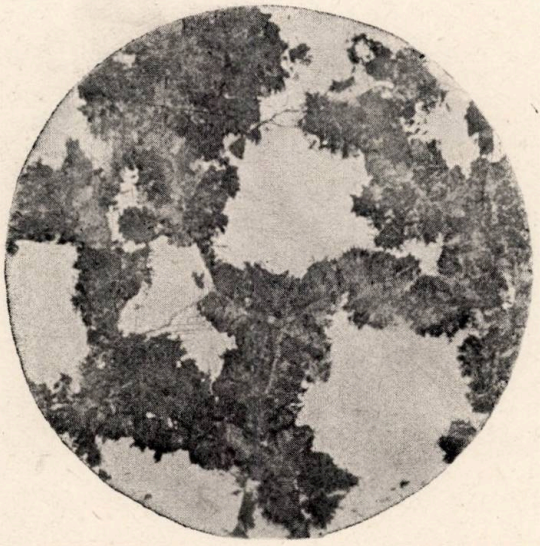


Fig. 31. — Aliaj 26. 1,68 % C ; 6,64 % Al. Călit în aer de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

Fig. 32. — Aliaj 23. 1,72 % C ; 3,05 % Al. Călit în ulei de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

Fig. 33. — Aliaj 26.1,68 % C; 6,64 % Al. Călit în ulei de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

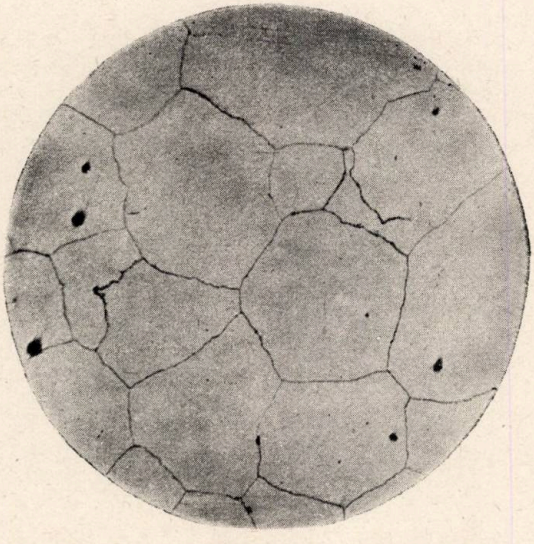


Fig. 34. — Aliaj 27. 1,62 % C; 7,8 % Al. Călit în ulei de la 1160°C. Atac nital 2 %. × : 250.

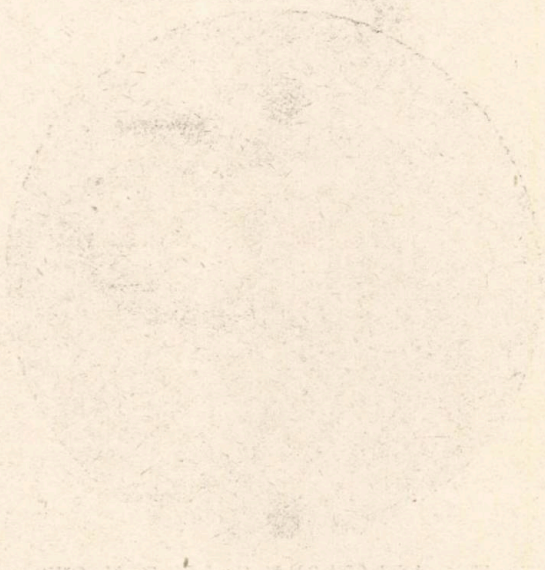


Fig. 35. — Aliaj 27. 1,62 % C; 7,8 % Al. Călit în ulei de la 1160°C, și revenit 3 ore la 400°C. Atac nital 2 %. × : 250.

Tabloul nr. 2

Nr. aliaj	Tratament termic			B_r gauss	H_c oersted	Nr. aliaj	Tratament termic			B_r gauss	H_c oersted
	Mediul de răcire	Temperatura de revenire °C	Timpul de revenire h				Mediul de răcire	Temperatura de revenire °C	Timpul de revenire h		
5	—	—	—	6 314	41	7	apă	—	—	2 378	41
6	—	—	—	5 904	<35	7	„	300	1 ½	3 280	59
7	—	—	—	5 084	<35	8	aer	—	—	2 460	<35
8	—	—	—	2 624	<35	8	ulei	300	1 ½	3 690	76
9	—	—	—	2 460	<35	8	„	300	3	3 690	69
10	—	—	—	2 200	<35	8	„	350	1 ½	4 400	105
23	—	—	—	4 756	<35	8	„	—	—	2 870	55
24	—	—	—	5 904	38	8	apă	—	—	2 132	46
25	—	—	—	6 396	63	8	„	300	1 ½	2 542	50
26	—	—	—	6 724	61	8	„	300	3	6 396	134
27	—	—	—	574	<35	9	aer	—	—	2 132	<35
17	—	—	—	5 658	<35	9	ulei	—	—	4 018	<35
18	—	—	—	5 740	<35	9	„	350	1 ½	2 624	<35
19	—	—	—	6 314	<35	15	aer	—	—	6 150	59
20	—	—	—	5 000		15	ulei	—	—	4 510	120
21	—	—	—	4 420	65	15	apă	—	—	1 394	80
22	—	—	—	3 690		23	aer	—	—	5 330	<35
28	—	—	—	4 756	35	23	ulei	—	—	902	52
29	—	—	—	5 740	35	23	„	350	1 ½	6 396	35
30	—	—	—	4 592	35	26	aer	—	—	4 018	158
31	—	—	—	3 480	35	26	ulei	—	—	200	61
32	—	—	—	2 542	35	26	apă	—	—	250	<35
33	—	—	—	2 780	35	26	„	600	1	7 550	130
48	—	—	—	2 050	35	27	ulei	—	—	300	50
4	aer	—	—	4 180	68	31	aer	—	—	6 232	90
4	ulei	—	—	6 806	35	31	ulei	—	—	4 387	264
4	apă	—	—	2 050	35	31	apă	—	—	861	296
5	aer	—	—	6 478	69	27	aer	—	—	5 700	165
5	ulei	—	—	2 460	50	21	ulei	—	—	1 270	310
5	„	300	1 ½	5 050	47	21	„	300	1	2 500	315
5	„	350	1 ½	5 494	46	21	„	300	2	2 860	300
5	apă	—	—	2 624	50	21	„	300	3	3 500	310
5	„	300	1 ½	4 018	55	21	„	300	4	3 685	320
5	„	300	3	3 936	53	21	„	300	5	4 500	315
6	aer	—	—	6 232	55	21	„	350	1	4 264	316
6	„	300	1 ½	7 928	80	21	„	450	1	3 321	240
6	„	300	3	7 544	62	21	„	500	1/2	3 500	200
6	ulei	—	—	2 952	52	21	„	500	1	4 100	180
6	„	350	1 ½	5 576	70	21	„	500	1 ½	4 000	180
6	apă	—	—	2 196	55	38	„	300	1/2	600	125
6	„	300	1 ½	5 330	45	38	„	300	1 1/4	2 100	220
6	„	300	3	5 248	50	38	„	300	2 ½	2 300	200
7	aer	—	—	2 624	35	38	„	400	1/2	2 150	175
7	„	300	1 ½	6 478	65	38	„	500	1/2	2 400	165
7	„	300	3	6 560	56	38	„	500	1 ½	3 850	150
7	ulei	—	—	2 050	55	38	„	500	2	4 100	150
7	„	300	1 ½	3 280	65	38	„	500	3	4 100	135
7	„	300	3	3 198	62	38	„	600	1/2	2 150	175

ε ci şi compoziţia ei care, după cum am arătat mai sus, variază în timpul revenirii de la conţinuturi mari în aluminiu spre conţinuturi mici, respectiv de la puternic la slab feromagnetică.

Rezultatele experimentale obţinute justifică atenţia acordată problemei şi le indică a fi susceptibile pentru aplicarea în scopuri practice, ca materiale magnetice dure.

5. CONCLUZII

a) Structura microscopică a aliajelor Fe—C—Al se modifică prin mărirea conţinutului în aluminiu în direcţia creşterii gradului de dispersie a perlitei pînă la conţinuturi de ordinul 6—7% Al. La conţinuturi mai mari, aspectul lamelar dispare treptat, o dată cu apariţia fazei ε care se prezintă sub formă globulară.

b) Soluţia solidă α se îmbogăţeşte treptat în aluminiu, ajungînd ca la un conţinut de 12,69 Al în aliaj (1,16% C) punctul Curie să coboare de la 768°C la aproximativ 600°C.

c) Compoziţia cementitei se schimbă treptat, o dată cu creşterea proporţiei de aluminiu în aliaj, ajungînd ca la un conţinut de 7,22% Al în aliaj (1,26% C), punctul Curie să fie deplasat de la 213°C la aproximativ 90°C.

d) Faza ε apare în aliajele cu un conţinut de aluminiu în jur de 7% (în funcţie de conţinutul în carbon), şi are o compoziţie variabilă.

e) Prin călire în diferite medii (apă şi ulei) se poate obţine fie structura martensitică fie cea austenitică. Aproape întotdeauna precipită concomitent şi faza ε.

f) Revenirea la temperaturi mai mici de 280°C nu produce schimbări vizibile în microstructură.

Transformarea austenită — martensită şi mai departe martensită → → ferită + faza ε se realizează numai prin revenire la temperaturi mai ridicate.

g) Compoziţia fazei ε variază în timpul procesului de revenire. Iniţial din soluţia solidă precipită fază ε bogată în Al care, cu mărirea duratei de menţinere sau a temperaturii de revenire, se însăräceşte treptat în Al, tinzînd către conţinutul de echilibru.

h) Proprietăţi magnetice utile din punctul de vedere al materialelor magnetic dure, se pot obţine în aliajele cu aproximativ 8% Al şi carbonul cuprins între 1,4 — 1,7%.

i) Cele mai bune proprietăţi magnetice, se obţin printr-o dispersie şi compoziţie convenabilă a fazei ε. Aceasta se realizează prin călire la austenită + faza ε şi revenire la 350—400°C timp de 1—2 ore.

О СТРУКТУРЕ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe—C—Al

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Изучение сплавов системы Fe—C—Al имеет особое значение как с теоретической, так и с практической точки зрения. Теоретическая сто-

рона проблемы ставит ряд вопросов относительно влияния, оказываемого легирующим веществом — алюминием — на структуру и свойства сплавов железо-углерод, влияние, которое до сих пор было определено лишь приблизительно. В то же время разрешение данного вопроса имеет большое значение для теории кинетики фазовых превращений. Практическое значение данной проблемы состоит в том, что ряд сплавов этой группы обладает специальными магнитными свойствами, так что их можно применить в электротехнике в качестве твердых магнитных материалов, которые могут заменить многие высоколегированные сплавы, содержащие дефицитные элементы.

В настоящей работе авторы задались целью внести ясность в некоторые важные вопросы, не претендуя на исчерпывающее их выяснение. Были проанализированы структурные изменения, которые происходили при одновременном увеличении содержания углерода (между 1,1 и 2,3% C) и алюминия (между 3 и 12% Al) путем параллельного микроскопического и термомагнитного исследования. Эти исследования позволили сделать вывод, что цементит из сплавов железо-углерод постепенно меняет свой состав с ростом содержания алюминия в образце. В сплавах, содержащих свыше 8% Al, получается новая фаза — фаза ε, с иными чем у цементита свойствами и с собственной решеткой. Состав этой фазы изменяется также в зависимости от содержания алюминия в сплаве. Таким же методом было проанализировано влияние различной термической обработки. Таким образом установлено, что в зависимости от температуры и среды, в которой производится закаливание, а также в зависимости от температуры и продолжительности отпуска меняется не только количество и дисперсность, но и состав фазы ε в сплаве. Проведенные измерения коэрцитивного поля и остаточной индукции позволили установить и практические условия обработки, которые позволяют в случае некоторых сплавов (1,4 — 1,7% и приблизительно 8% Al) добиться некоторых, весьма интересных, магнитных свойств материалов. До сих пор были получены коэрцитивные поля порядка 300 — 320 эрстед при остаточной индукции порядка 4 000 — 4 500 гаусс. Можно почти с уверенностью утверждать, что путем дальнейшего исследования сплавов подобного типа можно добиться повышения обеих характеристик.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема термомагнитной установки.

Рис. 2. — Сплав № 5. 1, 35% C; 5,55% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 3. — Сплав № 6. 1,28% C; 6,52% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 4. — Сплав № 7. 1,26% C; 7,22% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 5. — Сплав № 8. 1,29% C; 8,50% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 6. — Сплав № 9. 1,28% C; 10,33% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 7. — Сплав № 10. 1,16% C; 12,69% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 8. — Сплав № 25. 1,73% C; 6,18% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 9. — Сплав № 26. 1,68% C; 6,64% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 10. — Сплав № 47. 1,67% C; 7% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 11. — Сплав № 27. 1,62% C; 7,8% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 12. — Сплав № 5. 1,35% C; 5,55% Al. Первичная структура литого образца. Травление пикратом. 250 ×.

Рис. 13. — Сплав № 4. 1,13% C; 7,25% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 14. — Сплав № 14. 1,31% C; 7,02% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 15. — Сплав № 29. 1,84 C; 7,22% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 16. — Сплав № 42. 2,41% C; 7,3% Al. Первичная структура литого образца. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 17. — Сплав № 5. 1,35% C; 5,5% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 18. — Сплав № 6. 1,28% C; 6,5% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 19. — Сплав № 7. 1,26% C; 7,22% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 20. — Сплав № 8. 1,29% C; 8,50% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 21. — Сплав № 9. 1,28% C; 10,35% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 22. — Сплав № 10. 1,16% C; 12,69% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 23. — Сплав № 28. 1,86% C; 6,80% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 24. — Сплав № 30. 1,80% C; 7,60% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 25. — Сплав № 32. 1,79% C; 8,94% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 26. — Сплав № 33. 1,79% C; 9,22% Al. Неподвергнутый термической обработке.

Рис. 27. — Сплав № 5. 1,35% C; 5,5% Al. Закаленный в масле при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 28. — Сплав № 4. 1,13% C; 7,25% Al. Закаленный в воздухе при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 29. — Сплав № 4. 1,13% C; 7,25% Al. Закаленный в масле при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 30. — Сплав № 23. 1,72% C; 3,05% Al. Закаленный в воздухе при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 31. — Сплав № 26. 1,68% C; 6,64% Al Закаленный в воздухе при 1 160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 32. — Сплав № 23. 1,72% C; 3,05% Al Закаленный в масле при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 33. — Сплав № 26. 1,68% C; 6,64% Al. Закаленный в масле при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 34. — Сплав № 27. 1,62% C; 7,8% Al. Закаленный в масле при 1160° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 35. — Сплав № 27. 1,62% C; 7,8% Al. Закаленный в масле при 1160° C. Отпуск 3 часа при 400° C. Травление 2% раствором нитала. 250 ×.

Рис. 36. — Сплав № 38. 1,85% C; 7,93% Al. Закаленный в масле при 1160° C.

Рис. 37. — Сплав № 21. 1,59% C; 8,20% Al. Закаленный при 1160° C. Отпуск 3 часа при 450° C.

SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES ALLIAGES DU SYSTÈME Fe—C—Al

(RÉSUMÉ)

L'étude des alliages du système Fe—C—Al présente une importance particulière, tant au point de vue théorique que par son côté pratique. Il existe toute une série de problèmes théoriques, ayant trait à l'influence de l'élément d'alliage d'aluminium sur la structure et les propriétés des alliages fer-carbone ; cette influence, qui n'a été établie jusqu'ici que d'une façon approximative, peut apporter une importante contribution à la théorie de la cinétique des transformations de phase. Son importance pratique réside dans le fait qu'une série d'alliages de ce groupe possèdent des propriétés magnétiques particulières, ce qui les rend propres à être utilisés en électrotechnique comme matériaux magnétiques durs, en tant que remplaçants de beaucoup d'alliages hautement alliés notamment à des éléments déficitaires.

Les auteurs insistent, sans toutefois les épuiser, sur quelques problèmes des plus importants. Les modifications de structure, engeudrées par l'accroissement simultané du carbone (entre 1,1 et 2,3% de C) et de l'aluminium (entre 3 et 12% d'Al) ont été analysées par une étude parallèle, microscopique et therm-magnétique, ce qui a permis d'aboutir à la conclusion que la cémentite des alliages fer-carbone modifie peu à peu sa composition, en même temps que s'accroît la teneur en aluminium de l'alliage ; à partir des alliages à plus de 8% d'Al, on aura déjà affaire à une nouvelle phase, la phase ε, ayant d'autres propriétés que celles de la cémentite et un réseau propre. La composition de cette phase est, elle aussi, variable, en fonction de la teneur en aluminium de l'alliage. Par une étude similaire, on a analysé l'influence des différents traitements thermiques. On a ainsi pu constater que, en fonction de la température et du milieu de trempe, ainsi que de la température et du temps de revenu, non seulement la quantité et la dispersion varient, mais encore la composition de la phase ε dans l'alliage. Les mesures du champ coercitif et de l'induction rémanente, effectuées à cette occasion, ont permis de déterminer également les conditions pratiques de traitement, qui peuvent conduire, dans certains alliages (1,4 à 1,7% C et env. 8% Al), à des propriétés magnétiques intéressantes. On n'a obtenu jusqu'à présent que des champs coercitifs de l'ordre de 300—320 oe et une induction rémanente de 4 000 à 4 500 gauss, mais les auteurs tiennent pour certain que des recherches poursuivies sur ces alliages pourraient aboutir, pour ces mêmes caractéristiques, à des valeurs plus élevées.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'installation thermo-magnétique.

Fig. 2. — *Alliage 5.* 1,35% de C ; 5,55% d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2%. 250×.

Fig. 3. — *Alliage 6.* 1,28% de C ; 6,52% d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2%. 250×.

Fig. 4. — *Alliage 7.* 1,26 % de C ; 7,22 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 5. — *Alliage 8.* 1,29 % de C ; 8,50 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 6. — *Alliage 9.* 1,28 % de C ; 10,33 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 7. — *Alliage 10.* 1,16 % de C ; 12,69 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 8. — *Alliage 25.* 1, 73 % de C ; 6,18 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 9. — *Alliage 26.* 1,68 % de C ; 6,64 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 10. — *Alliage 47.* 1,67 % de C ; 7 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 11. — *Alliage 27.* 1,62 % de C ; 7,8 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 12. — *Alliage 5* ; 1,35 % de C ; 5,55 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au picrate de soude. 250 ×.

Fig. 13. — *Alliage 4.* 1,13 % de C ; 7,25 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 14. — *Alliage 14.* 1,31 % de C ; 7,02 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 15. — *Alliage 29.* 1,84 % de C ; 7,22 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 16. — *Alliage 42.* 2,41 % de C ; 7,3 % d'Al. Structure brute de coulée. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 17. — *Alliage 5.* 1,35 % de C ; 5,5 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 18. — *Alliage 6.* 1,28 % de C ; 6,5 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 19. — *Alliage 7.* 1,26 % de C ; 7,22 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 20. — *Alliage 8.* 1,29 % de C ; 8,50 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 21. — *Alliage 9.* 1,28 % de C ; 10,33 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 22. — *Alliage 10.* 1,16 % de C ; 12,69 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 23. — *Alliage 28.* 1,86 % de C ; 6,80 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 24. — *Alliage 30.* 1,80 % de C ; 7,6 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 25. — *Alliage 32.* 1,79 % de C ; 8,94 % d'Al. Sans traitement thermique.
Fig. 26. — *Alliage 33.* 1,78 % de C ; 9,22 % d'Al. Sans traitement thermique.

Fig. 27. — *Alliage 5.* 1,35 % de C ; 5,5 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 28. — *Alliage 4.* 1,13 % de C ; 7,25 % d'Al. Trempé à l'air à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 29. — *Alliage 4.* 1,13 % de C ; 7,25 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°3. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 30. — *Alliage 23.* 1,72 % de C ; 3,05 % d'Al. Trempé à l'air à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 31. — *Alliage 26.* 1,68 % de C ; 6,64 % d'Al. Trempé à l'air à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 32. — *Alliage 23.* 1,72 % de C ; 3,05 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 33. — *Alliage 26.* 1,68 % de C ; 6,64 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 34. — *Alliage 27.* 1,62 % de C ; 7,8 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C. Attaque au nital à 2 %. 250 ×.

Fig. 35. — *Alliage 27.* 1,62 % de C ; 7,8 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C et revenu 3 heures à 400°C. Attaque au nital à 2 %. 250×.

Fig. 36. — *Alliage 38.* 1,85 % de C ; 7,93 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C.

Fig. 37. — *Alliage 21.* 1,59 % de C ; 8,20 % d'Al. Trempé à l'huile à 1 160°C et revenu 3 heures à 450°C.

BILBIOGRAFIE

1. O. van Keil u. O. Jungwirt, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1930, t. 4, p. 221,
2. E. Piwowarsky u. E. Sönchen, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1931, t. 5, p. 117.
3. F. R. Morrel, The Journal of the Iron and Steel Institute, 1934, t. CXXX, p. 419.
4. K. Löhberg u. W. Schmidt, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1938, t. 11, p. 607.
5. I. L. Snoeck, *Issledovania v oblasti novih ferromagnitnih materialov*. Moscova, 1949, p. 108.

SPECTRELE DE TEMPERATURĂ ȘI UTILIZAREA LOR CA METODĂ NOUĂ DE CERCETAREA MATERIEI, CU EXEMPLIFICARE ÎN CAZUL FIERULUI ȘI AL CÎTORVA OȚELURI*)

DE

MARIA BOLGIU

Studiul, prin analiza termodiferențială, al materialelor metalice se face în general pînă la temperatura de 1000°C, utilizînd drept etalon, considerat fără transformări, un aliaj de tip „Pyros", „Baros" sau „Chronin".

Pentru a face asemenea analize la temperaturi mai înalte, este nevoie de etaloane fără transformări și peste 1000°C. Prepararea unor astfel de etaloane, cu verificarea absenței oricăror transformări, constituie o problemă dificilă.

În afară de aceasta se mai pun, pentru analiza termodiferențială la temperaturi ridicate, probleme în legătură cu oxidarea puternică a probelor metalice de studiat.

Pentru a elimina dificultățile, ne-am propus să lucrăm în vid, considerînd ca etalon chiar sudura termocuplului diferențial, așezată în vidul din imediata vecinătate a probei.

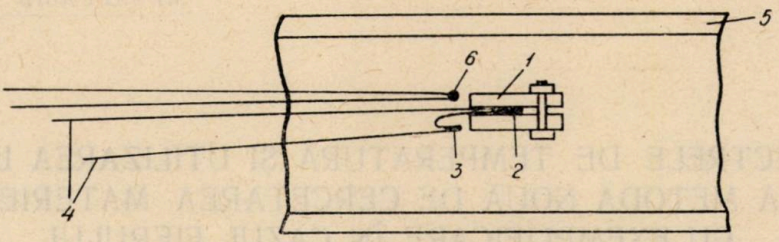
În aceste condiții, este evident că analiza termodiferențială uzuală este total diferită, atît teoretic cît și ca rezultate posibile, de cea pe care am adoptat-o.

În analiza termodiferențială uzuală, se caută să se utilizeze un etalon fără transformări în stare solidă în intervalul de temperatură cercetat, cu o căldură specifică și cu dimensiuni apropiate de acelea ale probei de studiat, așa încît diferențele de temperatură dintre probă și etalon să fie datorite aproape exclusiv transformărilor de ordinul întîi și numai în mică măsură celor de ordinul al doilea, care ar avea loc în probă.

În cazul unor suduri, cu masă foarte mică, ale termocuplului diferențial, așezate una în vid și cealaltă în probă (fig. 1), diferența de tem-

*) Lucrare comunicată la 27 iunie 1957 în Sesiunea științifică a Institutului politehnic din București.

peratură dintre sudura din probă și cea din vidul imediat învecinat — încălzită numai prin radiație — este determinată de variațiile de energie internă, în legătură cu transformările de ordinul I, corespunzătoare unor variații de energie, precum și de variația căldurii specifice, în fiecare moment, și mai ales la transformările de ordinul al doilea. Sudurile termocuplului diferențial avînd aceeași căldură specifică și mase egale, eventualele



1- Proba. 2.- Sudura plată din probă a termocuplului diferențial 3.-Sudura din vid a termocuplului diferențial. 4.- Firele termocuplului diferențial, care se leagă la galvanometrul dispozitivului înregistrator. 5.- Tubul așezat în cuptor, în care se face vid. 6.- Sudura termocuplului pentru reglarea ridicării temperaturii.

Fig. 1. — Schema montajului pentru înregistrarea spectrelor de temperatură.

variații ale căldurii lor specifice dau efecte termoelectrice egale și de semn contrar, care se compensează.

Dacă notăm cu U energia internă asociată vibrației atomilor, cu E energia gazului electronic, cu u_r energia asociată de rotație a atomilor și cu W suma $U + E + u_r$, toate la temperatura absolută T, atunci căldura specifică a probei la temperatura T — atîta timp cît nu au loc în probă transformări ale rețelei (transformări de ordinul I), sau transformări de ordinul II, cum sînt cele magnetice — este

$$C = \frac{dW}{dT}.$$

La încălzirea în vid, a unui corp de masă egală cu unitatea, energia totală W_T, la o temperatură oarecare T, poate fi exprimată sub forma

$$W_T = W_0 + Cf(T) + q, \tag{1}$$

în care W_0 este energia la zero absolut, q este energia pusă în joc în transformări determinate de cauze, altele decît cele asociate energiei W și $f(T)$ o funcție de temperatura probei.

Energia q este în genere nulă și ia valori finite în punctele singulare, corespunzătoare unor transformări, cum sînt cele polimorfe.

Notînd cu T, temperatura absolută a sudurii în vid (fig. 1) și cu θ diferența de temperatură $T - T_1$ între sudura din probă și cea din vid, dacă înlocuim pe T cu $T_1 + \theta$ în ecuația (1) obținem

$$W_T = W_0 + Cf(T_1 + \theta) + q. \tag{2}$$

Din această ecuație, deducem că θ este o funcție de W_0, W_T, C, T_1 și q, adică

$$\theta = \varphi(W_0, W_T, C, T_1, q). \tag{3}$$

Ținînd seamă că $W_T = W + q$ și că W cuprinde implicit pe W_0, putem exprima pe θ sub forma

$$\theta = \psi \ (W, C, T_1, q), \text{ sau,} \tag{4}$$

$$\theta = \psi \left(W, \frac{dW}{dT}, T_1, q\right). \tag{5}$$

Deoarece θ este o funcție și de $\frac{dW}{dT}$, rezultă că valoarea sa depinde și de viteza cu care variază W, adică implicit de viteza cu care crește temperatura T_1 a sudurii în vid, pe care o putem considera egală cu temperatura sudurii vecine, a termocuplului cu care se urmărește temperatura.

În consecință, la înregistrarea diagramelor termodiferențiale cu o sudură în vid, pe care le vom numi *spectre de temperatură* ar trebui să fie realizată o creștere continuă și cu o viteză constantă a temperaturii T_1. Pentru trasarea diagramelor noastre am adoptat o viteză de 5°C pe minut pentru creșterile temperaturilor.

Abaterile de la viteza constantă produc variații ale valorii θ, dar dacă creșterea temperaturii T_1 este continuă, se constată experimental, că sensul în care variază θ rămîne același la diferite viteze de încălzire, cu alte cuvinte nu se produc puncte de discontinuitate ale curbei. Anularea vitezei de încălzire sau schimbarea ei de sens (răcirea), determină bucle și puncte de discontinuitate pe curbă, care-i falsifică alura.

Faptul că valoarea diferenței de temperatură θ la fiecare temperatură T_1 este determinată de energia W, de căldura specifică $\frac{dW}{dT}$ și, în anumite cazuri, de energia q, arată că θ reflectă în fiecare moment starea probei cercetate. Toate detaliile structurii cristaline, deformațiile, tensiunile interne, fenomenele de precipitare, impurități, forțe de coeziune între cristale, mărimea cristalelor și altele, imprimă variații în spectrul de temperatură.

Masa — și în oarecare măsură dimensiunile și forma probei — influențează pe θ, condiționînd în parte starea de vibrație [2] și contribuind la variația funcțiilor W și $\frac{dW}{dT}$.

Este evident că, din cauza complexității fenomenelor, spectrele de temperatură sînt greu de interpretat.

Ele sînt strîns legate de spectrele de emisia luminii în genere și mai ales de cele din domeniul infra-roșului, determinate de energia asociată cu fenomenele de vibrație și de rotație. Această legătură a fost semnalată și pentru diagramele termodiferențiale uzuale [1].

O interpretare de detaliu a spectrului de temperatură, înregistrat în condiții perfect determinate, pentru un anumit material, nu se poate

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

face decît prin comparație cu spectrele de temperatură ale elementelor din compoziția sa, efectuate pe elemente pure (eventual și sub formă de cristale unice) și ținînd seama și de rezultatele obținute prin alte metode de cercetare.

În principiu, se poate spune că θ poate varia cu amplitudine mare și brusc, acolo unde q ia valori diferite de zero, ceea ce are loc mai ales la punctele de transformare polimorfă (de ordinul I).

Variații similare poate avea θ la transformări de ordinul al doilea, la care variază brusc $\frac{dW}{dT}$.

Variația continuă, în bucle largi, a funcției θ, precum și vîrfurile dese cu amplitudine relativ mică față de media curbei, sînt determinate de variațiile funcțiilor W și $\frac{dW}{dT}$, care au un caracter cuantic.

Așa cum arată W. Hume-Rothery [2], variația funcției $\frac{dW}{dT}$, la metalele cu un singur electron de valență este datorită aproape exclusiv variației energiei U asociate cu vibrația atomilor.

Pentru elementele de tranziție, în particular pentru fier, numărul de electroni de legătură fiind relativ mare, energia E datorită gazului electronic este apreciabilă și deci $\frac{dE}{dT}$ poate juca un rol important în valoarea funcției $\frac{dW}{dT}$.

Variațiile de natură electronică ale căldurii specifice pot influența sensibil și funcția θ.

Buclele mari, din spectrele de temperatură, care nu corespund, ca temperatură, unor transformări cunoscute de ordinul întîi sau al doilea, trebuie să corespundă totuși unor variații de proprietăți fizice, care nu au fost încă determinate sau despre care încă nu se știe că ar fi legate de variații ale energiei, sau ale căldurii specifice.

Spectrele de temperatură indică deci temperaturile la care au loc asemenea transformări, a căror semnificație fizică trebuie căutată și pe alte căi.

Este posibil ca acestea să fie legate de variații ale unor proprietăți mecanice, magnetice, electrice, de emisiune termionică etc., care nu au putut fi încă decelate.

Pentru cazul concret al fierului electrolitic și al unor oțeluri, redăm în figurile 2, 3, 4 și 5 din planșă spectrele de temperatură înregistrate fotografic cu aparatura construită de O. Bolgiu în laboratorul de zăcăminte miniere al Institutului politehnic din București.

În spectrul de temperatură al fierului electrolitic, recopt în vid (fig. 2), apar clar variațiile diferenței de temperatură θ corespunzătoare punctelor cunoscute de transformare ale fierului. Semnificația pe care o au celelalte variații mai ample, vizibile în diagrama reprodusă în figura 2, urmează să fie găsită. Deocamdată, vom încerca numai să analizăm căror proprietăți ale fierului — explicate sau nu — le corespund variațiile la care ne referim.

De asemenea, vom căuta să vedem dacă, prin alte metode de cercetare, nu s-au semnalat fapte, care ar putea să fie puse în legătură cu aceste variații. Vom examina fenomenele în succesiunea lor, determinată de creșterea temperaturii.

Pe diagramă buclele mai ample au fost notate cu litera f, urmată de un indice numeric căruia nu-i atribuim decît rolul de auxiliar, necesar precizării porțiunilor de curbă la care se referă.

Bucla f_1 a diagramei marchează minimum minimorum, al diferenței de temperatură θ și are un caracter endoterm, pentrucă fierul supus încălzirii absoarbe căldura. În aceste condiții, rezultă că energia internă crește și deci este de așteptat ca rezistența la tracțiune să crească, pe cînd lungirea specifică și reziliența trebuie să scadă, adică fragilitatea să crească.

Această previziune, determinată de variația energiei interne, coincide perfect cu maximul rezistenței la tracțiune și cu un minim al lungirii specifice a fierului, determinate experimental [3]. Același fenomen care se observă în cazul fierului intervine și la oțeluri în domeniul *fragilității de albastru*.

Este de remarcat faptul că, pe bucla f_1 apare pentru temperatura de 230°C, o mică ondulație, cu caracter exoterm f_{1a}, care se accentuiază la oțeluri odată cu creșterea conținutului în carbon (fig. 3, 4 și 5).

Bucla f_1, în ansamblul său, se lărgește pe măsura sporirii procentului de carbon, în sensul creșterii temperaturii și — ceea ce este interesant este că — maximul de rezistență la tracțiune se deplasează și el de la aproximativ 225°C, pentru fier, la aproximativ 280°C pentru un oțel cu 1,1%C [3], adică în armonie cu diagramele din figurile 3, 4 și 5.

Mica buclă f_{1a} coincide, la oțeluri, cu transformarea magnetică a cementitei și apare, cum este normal, cu atît mai clară cu cît procentul de carbon este mai ridicat (fig. 5).

Este interesant de remarcat și faptul că sfîrșitul buclei f_1, în ansamblul său, coincide cu temperatura limită de fluaj [4].

Demn de semnalat este dealtfel și faptul că domeniul buclei f_1 este în același timp și acela al transformării martensitice.

Faptul, că bucla f_1 este prezentă aproximativ cu aceeași amplitudine*) atît la fier, cît și la oțeluri, pare a arăta că este vorba de o stare în legătură cu atomul de fier ; iar nu cu structura cristalină a acestui metal.

Prezența buclei secundare f_{1a} la fier, la temperatura la care are loc transformarea magnetică a cementitei indică și ea că atomul de fier s-ar găsi într-o anumită stare, care, în cazul angajării sale într-o rețea de cementită, favorizează schimbarea proprietăților magnetice ale acesteia.

Dacă luăm în considerare bucla cu caracter exoterm f_2, care apare foarte accentuată la oțelurile hipereutectoide, constatăm că ea corespunde unei zone de minim de reziliență [3].

Temperatura (370°C) de amplitudine maximă a buclei f_2 coincide cu așa zisul *punct al lui Sirovich* [5].

Temperatura (450°C) începutului buclei f_3 coincide perfect cu cea la care are loc fenomenul de *fragilitate secundară* la aplicarea foarte lentă

*) În diagrama din figura 5, pentru a fi posibilă înregistrarea, scara diferenței de temperatură este de cinci ori mai mică decît în figurile 2, 3 și 4.

a sarcinilor [3]; iar domeniul buclei f_3 coincide în ansamblu cu domeniul acestei fragilități, în alte condiții de încercare.

Domeniul buclei endoterme f_4 coincide cu un maxim al rezilienței [3]. Această buclă nu mai este decelabilă dacă conținutul în carbon crește; dar maximul rezilienței are loc în același domeniu și pentru oțelurile cu mai mult carbon ceea ce sugerează presupunerea, că și în acest caz fenomenul este datorit unei anumite stări energetice a atomului de fier.

Bucla endotermă f_5 are o dezvoltare remarcabilă atît în cazul fierului, cît și la toate oțelurile. Amplitudinea minimului buclei crește, în oarecare măsură, cu conținutul în carbon. Este remarcabil că începutul ei este, pentru o viteză de încălzire de 5°C pe minut, la temperatura de 719°C atît pentru fierul pur cît și pentru oțelurile studiate.

Primul salt brusc al acestei bucle are loc între 719 și 723°C, atît la fier, cît și la oțeluri. Sfîrșitul buclei este și el, la fierul electrolitic și la oțelurile studiate, la temperatura fixă de 800°C. Minimul aceleiași bucle este situat la temperaturi cuprinse între 738 și 745°C. Pe ramura ascendentă, se distinge un salt brusc, dar nu de amplitudine mare, la 768°C, corespunzător transformării magnetice a fierului α. Acest salt apare nu numai la fier și la oțelurile hipoeutectoide, ci și la oțelul eutectoid și la cele hipereutectoide.

Acest fapt poate fi interpretat în sensul vederilor exprimate de H o n d a, M u r a k a m i și K i m p e l (citat după [6]), care consideră, că transformarea magnetică are loc pentru toate oțelurile la una și aceeași temperatură.

Bucla f_5 mai prezintă și alte singularități comune sau nu la fier și la oțeluri, dar asupra semnificației lor nu avem nicio indicație. Faptul că primul salt al acestei bucle se termină la 723°C, adică la temperatura eutectoidului, nu numai la oțeluri ci și la fierul electrolitic recopt în vid, precum și faptul că bucla se termină la 800°C, atît de fier, cît și la oțeluri, ca și cînd nu ar exista liniile *GS* și *SE* ale diagramei fier-cementită, denotă că ne găsim în prezența unei variații de stare a atomului de fier, care determină temperatura de formare a eutectoidului în cazul prezenței carbonului. Schimbarea suferită de proprietățile magnetice la 768°C este un fapt secundar, în cadrul transformării mult mai ample în nivelul de energie al fierului în domeniul buclei f_5.

Ce semnificație și ce consecințe fizico-mecanice are în ansamblu variația de energie corespunzătoare buclei f_5, nu se poate preciza, în stadiul actual al cunoștințelor; dar apare necesitatea adîncirii, pe toate căile, a studiilor în acest domeniu.

Bucla f_6, limitată de un salt ascendent și unul descendent, pare a fi determinată de o anumită stare a rețelei fierului α, stare care nu se mai evidențiază la oțeluri.

Punctul de transformare la încălzire (A_{c3}) al fierului α în fier γ marchează începutul buclei endoterme f_7 la 910°C. Variația temperaturii acestei transformări cu conținutul de carbon indică faptul că este vorba de o transformare a rețelei cristaline, independentă de atomul de fier.

Corelația între proprietățile fizice și mecanice pe de o parte și variațiile diferenței de temperatură θ în zona buclelor f_9, f_{10}, f_{11} și f_{12} pe de altă

parte, nu poate fi făcută din lipsa unor cercetări amănunțite fizico-mecanice în domeniul fierului γ.

Remarcăm că buclele f_9 și f_{10} apar legate și ele de starea atomului de fier și nu de rețeaua cristalină.

Încă nu știm care este situația buclelor f_{11} și f_{12}; transformarea fierului γ în fier δ se manifestă printr-un salt descendent foarte amplu, care începe la 1398°C.

Înainte de a încheia, socotim util să atragem atenția că variațiile de temperatură θ au loc corespunzător tuturor schimbărilor care intervin în *starea atomilor* și a edificiului cristalin al materialului studiat. Noi am remarcat numai variațiile mai mari, cele de detaliu putînd avea și ele importanță, cel puțin în legătură cu spectrele de emisie. Înregistrările pe care le-am reprodus evidențiază caracterul „discret" al spectrelor de temperatură.

Din cele ce preced, rezultă că, prin metode de cercetare pe care am început să le aplicăm, se pot explica unele fenomene încă obscure, se pot pune în evidență transformările alotropice și polimorfe în rețea, se pot decela transformări cu caracter atomic, se pot preciza domenii în care sînt de așteptat fapte noi, în legătură cu proprietățile fizico-mecanice și probabil se vor putea trage și alte concluzii noi.

În ceea ce privește cazul particular al fierului și al oțelurilor, se pune în evidență faptul că unele proprietăți mecanice pot fi legate și de starea atomică, nu numai de transformările în rețea. Rolul stărilor atomului de carbon în legătură cu proprietățile oțelurilor — și mai ales al fontelor — s-ar putea să se dovedească a fi important, alături de caracteristicile de structură cristalină.

Spectrele de temperatură ale altor metale, pe care ne propunem să le cercetăm, vor aduce probabil elemente noi pentru interpretarea generală a fenomenelor.

Laboratorul de metalurgie fizică,
Institutul politehnic, București

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ КАК НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИИ С ПРИМЕРАМИ В СЛУЧАЕ ЖЕЛЕЗА И НЕКОТОРЫХ СТАЛЕЙ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Термодифференциальный анализ в вакууме был применен в новом виде, в котором за эталон принят спай дифференциальной термопары, находящийся в непосредственной близости от образца (рис. 1).

В этих условиях практическое тождество двух спаев — спая из образца и спая в вакууме — ведет к тому, что разность температур между ними определяется лишь изменениями температуры изучаемого образца и не зависит от изменений энергии или от вариации удельной теплоты.

Разность температур между спаем, находящимся в пробе, и спаем, находящимся в вакууме (второй спай, практически нагреваемый только излучением), дает постоянно представление о состоянии образца. Оптическая регистрация с удобным усилением разности температур в зависимости от температуры спая, находящегося в вакууме, дает диаграмму, которая передает весьма детально и чувствительно состояние образца в любой момент времени.

Диаграммы подобного рода, передающие изменения, которые имеют место как в кристаллической решетке образца, так и в соотношениях между кристаллами, и передающие даже состояние атомов, были названы автором «температурными спектрами». Очевидно, что изменения энергии или удельной теплоты, полученные за счет электронов, могут определять некоторые детали диаграмм, особенно в случае переходных элементов.

В настоящей статье даются результаты применения данного метода к изучению электролитического раскаленного в вакууме для дегазификации железа и некоторых сталей.

Эти результаты показывают, что в спектре железа появляются изменения разности температур, которые отвечают общеизвестным превращениям железа, наряду с другими изменениями, соответствующим уже известным, но до сих пор необъясненным варианциям механических свойств данного металла ; эта диаграмма указывает еще и на другие, неизвестные до сих пор изменения физических и механических свойств железа.

Из параллельного изучения спектров железа и изученных сталей можно заключить, что некоторые изменения разности температур соответствуют некоторым изменениям в состоянии самих атомов железа и что некоторые из этих изменений создают нужные предпосылки для превращений в кристаллической решетке железа и сталей. Также указывается, что механические свойства не всегда изменяются в зависимости от структуры, а, наоборот, они могут варьировать и в зависимости от состояния атома железа. Подчеркивается необходимость более глубокого изучения свойств железа и другими методами и в других диапазонах температур, особенно при температурах выше 900° С. Автор поставил себе задачу этим же методом продолжать изучение других металлов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема монтажа установки для регистрации температурных спектров.
Рис. 2. — Температурный спектр электролитного железа, предварительно раскаленного в вакууме для газификации.
Рис. 3. — Температурный спектр гипоэвтектоидной стали (0,26% С).
Рис. 4. — Температурный спектр эвтектоидной стали.
Рис. 5. — Температурный спектр гиперэвтектоидной стали (1,1% С).

LES SPECTRES DE TEMPÉRATURE ET LEUR UTILISATION EN TANT QUE NOUVELLE MÉTHODE D'ÉTUDE DE LA MATIÈRE. QUELQUES RÉSULTATS POUR LE FER ET CERTAINS ACIERS

(RÉSUMÉ)

L'analyse thermique différentielle dans le vide a été appliquée sous une forme nouvelle, qui considère comme étalon la soudure même du thermo-couple différentiel, située à proximité immédiate de l'échantillon (fig. 1).

Dans ces conditions, l'identité pratique des deux soudures, celle de l'échantillon et celle dans le vide, fait que la différence de température entre elles soit déterminée par les seules variations de température de l'échantillon à étudier, dues soit aux variations d'énergie, soit à celles de la chaleur spécifique.

La différence de température θ, entre la soudure de l'échantillon et celle du vide immédiatement voisin — celle-ci n'étant pratiquement chauffée que par radiation — donne à tout moment une image de l'état de l'échantillon. Au moyen de l'enregistrement optique et d'une amplification convenable de la différence de température θ, en fonction de la température de la soudure dans le vide, on obtient un diagramme représentant, d'une façon détaillée et avec une grande sensibilité, l'état de l'échantillon.

Les diagrammes de ce genre, qui représentent la résultante des modifications qui ont lieu tant dans le réseau cristallin de l'échantillon, que dans les rapports entre les cristaux, et dans l'état même des atomes, sont dénommés par l'auteur «spectres de température». Il est évident que les variations d'énergie ou de chaleur spécifique, dues aux électrons, peuvent déterminer certains détails des diagrammes, surtout dans le cas des éléments de transition.

L'auteur expose les résultats obtenus par l'application de cette méthode à l'étude du fer électrolytique, chauffé dans le vide pour la dégazéification, et à celle de quelques aciers.

Les résultats montrent que, dans le spectre du fer, apparaissent les variations de la différence de température θ, corespondant aux transformations connues du fer, à côté d'autres, qui correspondent à des variations des propriétés mécaniques déjà connues, mais qui n'ont pas encore été expliquées et d'autres correspondant probablement à des changements de propriétés physiques ou mécaniques encore inconnus.

De l'examen comparatif des spectres du fer et des aciers étudiés, on déduit que quelques-unes des variations de la différence de température θ correspondent à des changements d'état de l'atome même du fer et que certains de ces changements créent les conditions nécessaires aux transformations dans le réseau du fer ou des aciers. On démontre également que les propriétés mécaniques ne varient pas toujours uniquement en fonction de la structure, mais que, au contraire, elles peuvent également varier en fonction de l'état de l'atome de fer. On souligne la nécessité

d'une étude plus approfondie des propriétés du fer par d'autres voies, dans certains domaines de température, surtout au-dessus de 900°C. L'auteur se propose de continuer par cette voie des recherches sur d'autres métaux.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma du montage pour l'enregistrement des spectres de température.
Fig. 2. — Spectre de température du fer électrolytique, recuit dans le vide.
Fig. 3. — Spectre de température d'un acier hypo-eutectoïde (0,26 %C).
Fig. 4. — Spectre de température d'un acier eutectoïde.
Fig. 5. — Spectre de température d'un acier hypereutectoïde (1,1 %C).

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu şi A. Dumitrescu, *Contribuţii la studiul termic al mineralelor de roci. I. Analiza termodiferenţială a transformarilor caolinitului şi cuarţului în timpul încălzirii.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1957, t. II, nr. 2, p. 155.
2. W. Hume — Rothery, *Atomic Theory for Students of Metallurgy.* The Institute of Metals, Londra, 1955, p. 176 şi 299.
3. F. T. Sisco, *The Alloys of Iron and Carbon II.* Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York - Londra, 1937, p. 973.
4. A. P. Guliaev, *Metalurgie fizică.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, p. 381.
5. G. Sirovich, *La trasformazione polimorfica del ferro a 370°C e la possibilità di soluzione della cementite nel ferro K.* Gazzeta chimica italiana, 1923, nr. 53, p. 674.
6. S. Epstein, *The Alloys of Iron and Carbon.* Mc. Graw-Hill Book Company, New York-Londra, 1936, p. 90.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DURIFICĂRII ALUMINIULUI TEHNIC PRIN ALIERE CU PROCENTE MICI DE ELEMENTE DE ADAOS

DE

MARIUS PROTOPOPESCU

Deşi relativ tînăr ca metal industrial, faţă de cupru şi fier care au o vîrstă milenară, aluminiul s-a impus în tehnică datorită unor proprietăţi caracteristice între care : greutate specifică mică ($\gamma = 2{,}72$ g/cm^3), conductibilitate termică şi electrică remarcabile, temperatură de topire destul de joasa ($\tau_t = 660°C$) şi proprietăţi bune de turnare, rezistenţă la coroziune şi proprietăţi de plasticitate deosebit de bune.

Aluminiul metalic are însă caracteristici de rezistenţă mecanică şi duritate relativ reduse, ceea ce face ca întrebuinţarea lui ca material pentru construcţii supuse la solicitări mari să fie aproape exclusă. De aceea problema fundamentală a îmbunătăţirii caracteristicilor fizico-mecanice ale aluminului este aceea a *durificării* lui, fără o reducere prea sensibilă a proprietăţilor de plasticitate şi conductibilitate electrică.

Termenul de *durificare* nu este de fapt decît denumirea generică a unor serii întregi de fenomene complexe, care intervin în structura materialelor metalice şi care duc, în ultimă analiză, la mărirea rigidităţii lor faţă de diverse solicitări. Aceasta corespunde în esenţă, unei scăderi a *metalicităţii*, prin împrăştierea sau prin blocarea unei părţi din electronii de conductibilitate, ceea ce are drept consecinţă şi o creştere a *rigidităţii* electrice.

Din punct de vedere tehnologic, durificarea se poate realiza prin deformări plastice, prin aliere sau prin tratamente termice [1].

Cîteva aspecte din problema durificării aluminiului prin deformări plastice au fost tratate într-o lucrare anterioară [2]. Totuşi, numai prin ecruisajul produs prin deformare plastică nu se poate realiza o durificare prea energică. Prin trefilare la rece, rezistivitatea electrică a aluminiului tehnic creşte cel mult cu 4,5%, iar rezistenţa la rupere cu 112%. Explicaţia constă în faptul că numai 10—15% din lucrul mecanic de deformare

contribuie la creşterea energiei interne a agregatului policristalin, restul transformîndu-se ireversibil în căldură [3].

O durificare mai intensă se poate realiza numai prin consolidarea însăşi a masei metalice. Prin introducerea unor atomi de altă natură se creează tensiuni interne la gradul de dispersie atomic. Prezenţa atomilor străini modifică atît periodicitatea cîmpului reţelei cristaline, cît şi concentraţia electronică, adică numărul de electroni de conductibilitate ce revin pe atom. Durificarea prin aliere valorifică întreaga energie introdusă, ceea ce ar trebui să se traducă printr-o creştere corespunzătoare a rezistivităţii electrice şi a caracteristicilor mecanice de rezistenţă şi duritate.

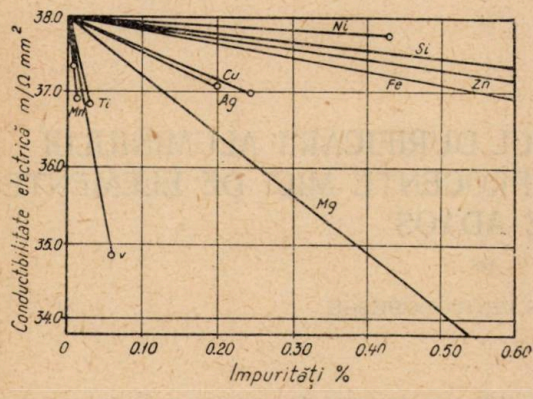


Fig. 1. — Influenţa elementelor de aliere asupra conductibilităţii electrice a aluminiului de puritate 99,996 % (după Gauthier).

Elementele de aliere pot produce durificarea masei metalice de bază :

— *în mod direct* — substituind atomii de aluminiu şi formînd o soluţie solidă, cu reţea cristalină distorsionată, adică cu un alt potenţial termodinamic ;

— *în mod indirect* — formînd faze intermetalice sau amestecuri de faze, cu un surplus de energie superficială, care se creează la limitele de separare între grăunţi.

În ambele cazuri, apare o eterogeneitate microstructurală, o perturbare a cîmpului periodic al reţelei şi deci o scădere a metalicităţii.

Adaosele de elemente de aliere măresc valoarea rezistivităţii electrice a aluminiului, indiferent dacă unele dintre aceste elemente (de exemplu argintul sau cuprul) posedă în stare metalică o conductibilitate mai pronunţată.

În urma determinărilor efectuate încă din 1936, de G. Gauthier [4], s-a alcătuit o reprezentare grafică aproximativă, unanim admisă în lucrările de specialitate, a scăderii conductibilităţii electrice a aluminiului în funcţie de natura şi concentraţia elementelor de aliere, reprodusă în fig. 1.

Se observă că după efectul lor, elementele de aliere se pot împărţi în trei categorii :

— cu efect redus : Ni, Si, Zn, Fe ;
— cu efect mediu : Cu, Ag, Mg ;
— cu efect considerabil : Mn, Ti, V.

1. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

Pentru a se cerceta mai concret efectul elementelor de aliere cele mai folosite în practica industrială, s-au elaborat în laborator patru serii de aliaje binare : Al + Zn, Al + Cu, Al + Mg, Al + Mn.

Ca materie primă s-a utilizat aluminiu tehnic 99,75%. Topirile s-au efectuat în creuzete de grafit, calcinate în prealabil, într-un cuptor încălzit cu flacără de gaz și suflantă de aer.

Alierea s-a efectuat în următoarele condiții:

— cu zinc de puritate 99,95% în mod direct,
— cu prealiaj aluminiu-cupru (52,64% Cu),
— cu prealiaj aluminiu-magneziu (36,5% Mg),
— cu prealiaj aluminiu-mangan (7,4% Mn),

elaborate anterior într-un cuptor electric.

Toate aliajele au fost topite sub un amestec de săruri de protecție cu caracter de fondant și dezoxidant. După încercări preliminarii, s-a adoptat următoarea compoziție optimă:

— clorură de potasiu 45%
— clorură de sodiu 45%
— criolit 10%

cu punct de topire circa 640°C. S-au folosit săruri de puritate analitică.

Pentru protecția aliajelor cu magneziu în acest fondant s-a adăugat 10% în greutate, dintr-un amestec echimolecular de clorură de magneziu și clorură de potasiu (adică 44% KCl și 56% $MgCl_2$).

Pentru aliajele Al-Zn, s-au adăugat fondantului circa 15% în greutate, clorură de zinc anhidră.

S-au turnat, în tipare metalice, bare de formă cilindrică, cu diametrul de 10 mm. Din capete, după îndepărtarea retasurii, s-au confecționat pastile cilindrice pentru măsurarea durității. Din rest s-au strunjit cîte trei probe cilindrice pentru fiecare compoziție pentru determinările de rezistivitate electrică.

În prealabil, probele aflate în stare brută din turnare au fost supuse unei recoaceri de omogenizare (6 ore la 400°C) într-o baie de săruri (55% KNO_3 și 45% $NaNO_3$).

Pentru a se reține în soluție solidă, întreaga cantitate de element de aliere, probele au fost din nou încălzite timp de o oră în aceeași baie de săruri, la temperaturile de:

— 450°C pentru aliajele Al + Zn,
— 520°C „ „ Al + Cu,
— 430°C „ „ Al + Mg,
— 550°C „ „ Al + Mn,

apreciate după diagramele de echilibru termic respective, și călite în apă rece.

Determinarea rezistivității electrice s-a realizat cu o punte dublă Thomson, de construcție Hartmann și Braun, avînd un galvanometru cu sensibilitatea de 5.10^{-9}A/div. Curent de alimentare de 3 A, temperatura de lucru 20 ± 1°C.

Duritatea a fost încercată cu un aparat Brinell, etalonat în prealabil, cu bila de 2,5 mm conform prescripțiilor din STAS 165—49. Diametrul amprentei a fost măsurat cu un microscop metalografic cu ocular gradat, la o mărire de 63 : 1. Cifrele de duritate corespunzătoare au fost citite din tabele.

Valorile numerice ale rezistivității electrice și cifrele de duritate Brinell, determinate pentru aceste aliaje sînt redate în tabloul nr. 1 și modul lor de variație în funcție de concentrația în element de aliere, exprimată în procente atomice, este înscrisă în diagramele din figurile 2 și 3.

Tabloul nr. 1

Valorile rezistivității electrice și ale durității Brinell în funcție de concentrația în elemente de aliere, pentru probele călite

Nr. crt.	Proba nominal	Element de aliere		Caracteristici electrice			Duritate	
		greutate %	atomi %	$\rho_{20°C}$ Ω mm²/m	$\Delta\rho$ %	% din conductibilitatea Cu	H_B	ΔH_B
1 Al	99,75	—	—	0,0295	0	58,44	29,8	0
2 AZ1	Al+Zn 1	0,92	0,38	0,0307	4,06	56,16	31,5	5,7
3 AZ2	Al+Zn 2,5	2,33	0,97	0,0318	7,79	54,21	32,4	8,8
4 AZ3	Al+Zn 5	4,67	1,98	0,0337	14,23	51,16	34,0	14,1
5 AZ4	Al+Zn 7,5	7,24	3,13	0,0366	20,67	48,43	35,2	18,1
6 AZ5	Al+Zn 10	9,85	4,31	0,0375	27,11	45,97	36,5	22,5
7 ACl	Al+Cu 0,5	0,54	0,23	0,0314	6,43	54,90	33,0	10,7
8 AC2	Al+Cu 1	1,15	0,49	0,0335	13,56	51,47	36,8	23,6
9 AC3	Al+Cu 1,5	1,62	0,69	0,0348	17,96	49,54	38,5	29,2
10 AC4	Al+Cu 2	2,08	0,88	0,0359	21,69	48,02	40,2	35,0
11 AC5	Al+Cu 2,5	2,56	1,10	0,0373	26,44	46,22	41,5	39,2
12 AM1	Al+Mg 0,5	0,46	0,50	0,0317	7,45	54,38	34,0	14,1
13 AM2	Al+Mg 1	1,09	1,22	0,0348	17,96	49,54	37,2	24,8
14 AM3	Al+Mg 2,5	2,35	2,71	0,0393	33,22	43,86	42,5	42,6
15 AM4	Al+Mg 4	3,80	4,20	0,0430	45,76	40,09	46,0	54,3
16 AM5	Al+Mg 5	4,48	4,95	0,0464	57,28	37,15	48,5	62,8
17 AN1	Al+Mn 0,3	0,36	0,18	0,0338	14,57	51,00	—	—
18 AN2	Al+Mn 0,6	0,54	0,27	0,0365	23,72	47,23	38,9	30,5
19 AN3	Al+Mn 0,9	0,85	0,45	0,0417	41,35	41,34	—	—

1) După cum se observă, rezistivitatea electrică a aliajelor binare cu bază de aluminiu, crește aproximativ liniar, pentru adaosuri mici de element de aliere, pînă la circa 1% atomi. Pentru procente oarecum mai ridicate abaterile de la o dreaptă devin mai sensibile și curba capătă o formă parabolică.

2) Confruntînd aceste rezultate cu altele similare din literatura de specialitate și în special cu cele obținute recent de A. P. Guliaev și E. F. Trusova [5], se poate conchide că cea mai energică creștere a rezistivității electrice este provocată de adaosurile de mangan. Această constatare și-a găsit, de altfel, și o aplicare industrială în U.R.S.S., la realizarea aliajelor de aluminiu cu mare rezistivitate pentru confecționarea coliviilor rotorilor pentru motoare electrice cu caracteristici speciale de pornire și regim. Pentru un adaos de 9% Mn, Zaharov a obținut o rezistivitate de 0,2 Ω mm²/m [6].

3) Pe de altă parte, se observă că zincul, metalul cu cea mai mare solubilitate în stare solidă în aluminiu, produce cel mai mic efect de durificare.

4) Cuprul produce o intensă creştere a rezistivităţii şi a durităţii, deşi în stare pură conductibilitatea lui electrică este mai bună decît a aluminiului.

5) Magneziul are o acţiune intermediară între zinc şi cupru, dar efectul lui de durificare este accentuat de solubilitatea oarecum apreciabilă, în aluminiu, în stare solidă (2,55% Mg în greutate la 20°C în condiţii de echilibru termic).

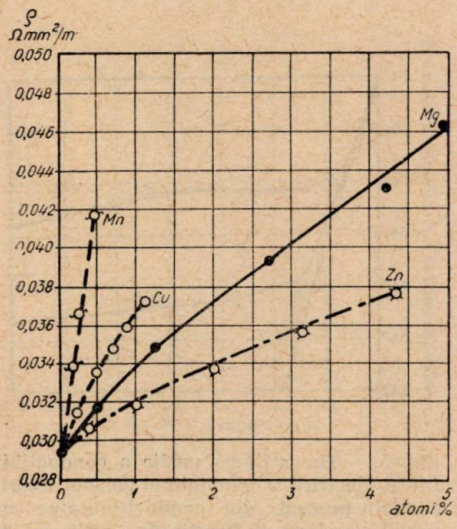


Fig. 2. — Modul de variaţie al rezistivităţii electrice ρ (Ω mm²/m) în funcţie de concentraţia în element de aliere (atomi %), pentru probe din aliaje binare Al+Zn, Al+Mg, Al+Cu, Al+Mn, în stare imediat după călire.

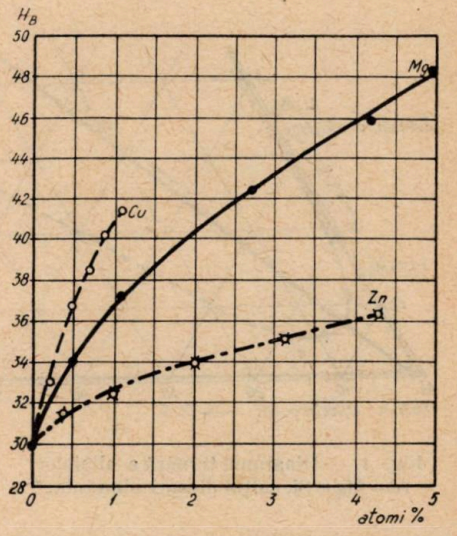


Fig. 3. — Modul de variaţie al durităţii Brinell (H_B kg/mm²) în funcţie de concentraţia în element de aliere (atomi %) pentru probe din aliaje binare Al+Zn, Al+Mg, Al+Cu, în stare imediat după călire.

În general sînt respectate regulele lui N. S. Kurnakov [7]. În privinţa rezistivităţii electrice, rezultatele sînt conforme cu regula lui Norbury, după care rezistivitatea soluţiilor solide depinde de poziţia elementului de aliere faţă de metalul de bază în tabloul periodic al lui Mendeleev.

2. DURIFICAREA UNUI ALIAJ DE TIP ALDREY

În general, în aliajele industriale cu baza de aluminiu, se urmăreşte realizarea unor asociaţii de proprietăţi cu valori numerice cît mai corespunzătoare scopului urmărit. De multe ori, acest deziderat se realizează printr-o durificare complexă, datorită efectelor produse de prezenţa elementelor de aliere, deformări plastice şi tratamente termice.

Prezenţa siliciului ca impuritate în aluminiul tehnic, produce un efect de durificare destul de important, atît în timpul deformărilor plas-

tice, cît şi prin punerea în soluţie şi precipitare în timpul tratamentului termic. Prin precipitarea excesului de siliciu, creşte conductibilitatea electrică, dar durificarea mecanică nu este încă suficientă [8].

Un efect cu mult mai apreciabil se obţine adăugîndu-se şi magneziu. Acest metal poate forma împreună cu siliciul o fază intermetalică, foarte stabilă Mg_2Si, capabilă să producă durificarea prin precipitare din soluţie solidă cu baza de aluminiu. De aceea în scopul realizării unei

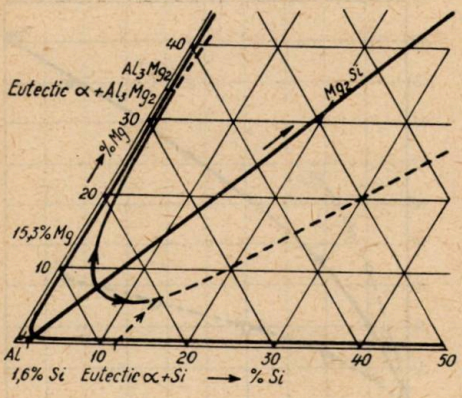


Fig. 4. — Diagrama ternară a aliajelor Al—Mg—Si, colţul dinspre aluminiu.

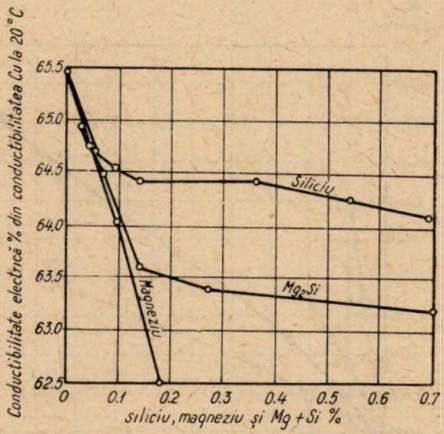


Fig. 5. — Descreşterea medie a conductibilităţii electrice a aluminiului 99,996, exprimată în procente din conductibilitatea cuprului standard, în funcţie de conţinutul în siliciu, magneziu sau Mg_2Si (după [4]).

asociaţii optime între proprietăţile de rezistenţă mecanică şi cele de conductibilitate electrică, au început să se folosească pe scară tot mai largă, aliajele ternare Al + Si + Mg, a căror diagramă de echilibru termic este reprodusă parţial în figura 4.

Cele mai cunoscute aliaje industriale, din această categorie, poartă denumirile de :

— *almasilium* — cînd conţinutul de magneziu şi siliciu, fiecare în parte sînt cuprinse între 1 şi 1,5% în greutate ;

— *almelec* — cînd procentele elementelor respective sînt subunitare, conţinutul de magneziu fiind în exces, în scopul realizării unei plasticităţi mai bune ;

— *aldrey* — cînd procentul de siliciu este în exces, urmărindu-se o rezistenţă mecanică mai bună asociată cu o conductibilitate electrică remarcabilă.

Modul de variaţie al conductibilităţii electrice, exprimată în procente din conductibilitatea cuprului standard (58 m/Ω mm^2 la 20°C) în funcţie de conţinutul în siliciu, magneziu sau Mg_2Si este arătat în figura 5.

În condiţiile tehnologice, trebuie însă să se ţină seama de faptul că aluminiul industrial este în mod inevitabil impurificat cu fier. Acesta

reține o parte din siliciu în combinații cu mult mai stabile sub formă de compuși ternari [9], insolubili în timpul tratamentului termic. Prin urmare se impune ca siliciul să fie introdus în aliaj, cu un exces, față de proporția teoretic necesară pentru a se asigura formarea completă a fazei Mg_2Si. Așa cum se observă din figura 5, chiar dacă rămîne ceva siliciu necombinat, el nu dăunează conductibilității electrice, în schimb contribuie la îmbunătățirea rezistenței mecanice.

Pentru a se urmări efectele acestei durificări complexe asupra modului de variație al caracteristicilor electrice și mecanice, s-au efectuat cîteva serii de cercetări experimentale pe un aliaj de tip aldrey, pentru conductori electrici. Aliajul provenit de la Centrul de Cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. și de la una din uzinele din Orașul Stalin, avea următoarea compoziție :

siliciu	0,66%	în greutate
magneziu	0,48%	„ „
fier	0,12%	„ „
aluminiu prin diferență	98,7%.	

S-a determinat modul de variație al caracteristicilor electrice și mecanice în funcție de următorii parametri :

a) Gradul de reducere al secțiunii prin filieră rotundă al probelor trefilate, imediat după călire.

b) Temperatura de maturare a probelor călite, dar nedeformate.

c) Temperatura de maturare a probelor călite și deformate la diferite grade de reducere de secțiune.

d) Durata de menținere la temperatura de maturare.

a. *Variația caracteristicilor electrice și mecanice în funcție de gradul de deformare.* Probele din aliaj aldrey au fost supuse în prealabil unei căliri de la temperatura de 550°C. Încălzirea s-a efectuat într-o baie de săruri, cu următoarea compoziție :

$$45\%\ NaNO_3$$
$$55\%\ KNO_3$$

cu punct de topire 215°C. Probele au fost menținute timp de 30 minute în baia de săruri. Imediat după călire au fost trefilate printr-o serie de filiere rotunde, perfect calibrate, pînă la un diametru de 0,50 mm, fără recoaceri între operații. S-au oprit probe la diferite grade de reducere de secțiune, pentru măsurătorile de rezistivitate electrică și încercări mecanice.

Rezistența electrică a fost determinată cu o punte dublă de mare precizie, tip „Norma-Wien", la Institutul metrologic central. S-a lucrat cu o rezistență etalon de 0,001 Ω și un curent de alimentare de 1 A, într-o încăpere termostatată la + 20°C. Caracteristicile mecanice au fost determinate cu o mașină de încercări la tracțiune pentru fire, tip Schopper-Leipzig, în laboratorul de rezistența materialelor din Institutul politehnic, București.

Valorile numerice calculate pe baza determinărilor experimentale sînt înscrise în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice și mecanice pentru aliajul aldrey, călit de la 550° C și trefilat prin filieră rotundă

Nr. crt.	Proba	Tratament	Date tehnologice				Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice	
			orificiul de trefilare	d_m mm	S_m mm²	ΔS %	ρ_{20}°C Ω mm²/m	$\Delta\rho$ %	% din conductibilitatea electrică a Cu	σ_r kg/mm²	δ %
1	Ad 10	călit	0	2,17	3,69	0	0,03719	0	46,35	23,3	24,4
2	Ad 11	călit și ecruisat	1	2,08	3,39	8,13	0,03727	0,20	46,25	23,9	11,8
3	Ad 12	„	3	1,85	2,68	27,37	0,03748	+0,78	46,00	26,4	6,2
4	Ad 13	„	5	1,64	2,11	42,82	0,03767	+1,29	45,76	29,1	4,2
5	Ad 14	„	7	1,52	1,81	50,97	0,03784	+1,75	45,56	30,5	3,6
6	Ad 15	„	11	1,34	1,41	61,80	0,03771	+1,39	45,72	32,9	3,8
7	Ad 16	„	13	1,15	1,03	72,09	0,03684	−0,94	46,79	34,5	4,0
8	Ad 17	„	16	1,00	0,78	78,86	0,03628	−2,42	47,50	35,8	4,2
9	Ad 18	„	20	0,87	0,59	84,01	0,03580	−3,75	48,16	36,6	4,5
10	Ad 19	„	25	0,69	0,37	89,98	0,03525	−5,21	48,91	37,1	4,8
11	Ad 110	„	29	0,56	0,24	93,50	0,03458	−7,01	49,85	38,2	5,0
12	Ad 111	„	30	0,50	0,19	94,85	0,03435	−7,63	50,19	38,4	5,1

Pe baza acestor date experimentale s-au trasat diagramele din figurile 6 și 7, care redau modul de variație al rezistivității electrice și al principalelor caracteristici mecanice, ale aliajului aldrey, călit de la 550°C și trefilat prin filieră rotundă, imediat după călire.

Formele curbelor din aceste diagrame sugerează direct următoarele observații :

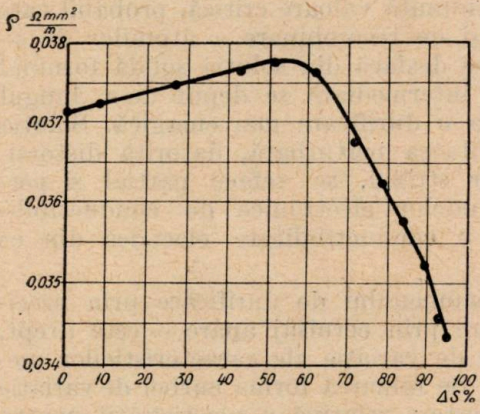


Fig. 6. — Variația rezistivității electrice ρ (Ω mm²/m) în funcție de gradul de deformare, pentru aliajul aldrey, călit de la 550°C, și trefilat imediat prin filieră rotundă.

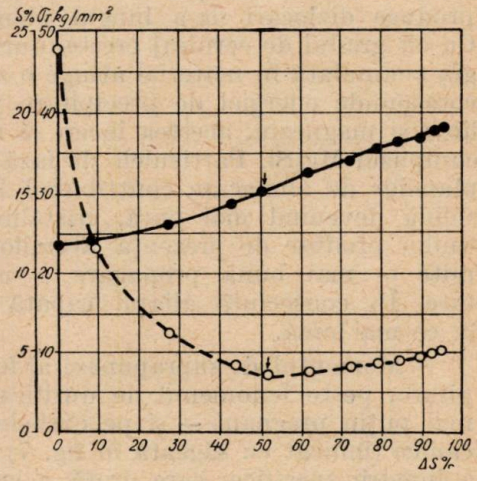


Fig. 7. — Variația caracteristicilor mecanice de rezistență σ_r (kg/mm²) și plasticitate δ% în funcție de gradul de deformare, pentru aliajul aldrey, călit de la 550°C și trefilat imediat prin filieră rotundă.

Variația rezistivității electrice în funcție de gradul de deformare, a probelor trefilate imediat după călire, crește la început liniar după o relație de forma :

$$\rho(\Omega\ \text{mm}^2/\text{m}) = \rho + 14.10^{-6} \cdot \Delta S\%$$

pînă la un grad critic de circa 50%, pentru aliajul de compoziția arătată. Se verifică regulile stabilite pentru deformarea plastică a aluminiului de puritate tehnică, deoarece și aliajul aldrey poate fi considerat un aluminiu de titlu 98,7%. Maximul curbei se atinge la un grad de deformare mai mic ($\Delta S \approx 50\%$), iar valoarea lui $\Delta\rho\%$ maxim este de 1,75% față de 2....4,5% cît cea pentru aluminiul tehnic, ceea ce este în perfectă concordanță cu teoria dezvoltată într-un articol publicat anterior [2].

După atingerea maximului, pentru grade mai mari de reducere de secțiune, curba de variație a rezistivității electrice descrește foarte abrupt, aproximativ exponențial, ajungînd la valori cu mult inferioare celei dinainte de deformare și anume $\Delta\rho\% = -7{,}63\%$ pentru o deformare de $\Delta S = 94{,}85\%$.

Este vorba, fără îndoială, de același fenomen de interacțiune între durificarea prin ecruisaj și precipitarea de fază. Spre deosebire însă de aluminiul tehnic, aliajul aldrey fiind inițial în stare călită, deci cu un exces de atomi străini reținuți în soluție solidă suprasaturată, precipitarea va fi cu mult mai intensă.

Lucrul mecanic,efectuat asupra materialului pentru deformare la rece, se cheltuiește peste 85—90% în energie termică, iar partea activă produce dizlocări de-a lungul planelor de maximă densitate atomică. Cu cît gradul de ecruisaj crește, durificarea se încetinește. Dar cînd energia acumulată în material atinge o anumită valoare critică, probabil care corespunde energiei de precipitare și de recombinare a atomilor de siliciu și magneziu, acestea încep să se desfacă din soluția solidă formînd compusul Mg_2Si. Particulele de fază intermediară se depun de-a lungul planelor de alunecare contribuind la o durificare mai energică. Soluția solidă devenind mai pură, cristalinitatea perturbată, datorită distorsiunilor produse de prezența atomilor străini, se reface parțial și permite o mai bună propagare a undelor electronice de conductibilitate. În consecință aliajul capătă o conductibilitate electrică din ce în ce mai bună.

Momentul de suprapunere al fenomenului de durificare prin precipitare, peste fenomenul de durificare prin ecruisaj apare — este drept, mai puțin pregnant — și pe curbele de variație ale caracteristicilor mecanice (indicat cu săgeată în fig. 7). Se remarcă forma curbei de variație a lungirii specifice, care arată o creștere relativă a plasticității pentru grade din ce în ce mai mari de deformare. Această anomalie s-ar putea atribui unei însărăciri a soluției solide în elemente de aliere în mod selectiv. La început ar precipita siliciul care produce distorsiuni cu mult mai puternice în rețeaua cristalină a aluminiului, și după aceea magneziul, despre care se știe că în anumite procente în soluția solidă contribuie la creșterea plasticității [10].

Pentru a sezisa particularitățile acestui fenomen de precipitare, s-a urmărit provocarea lui prin acțiunea unei energii termice, ceea ce se reduce de fapt la încălzirea aliajului călit, la diferite temperaturi intermediare, pentru a facilita difuziunea atomilor străini prin soluția solidă suprasaturată și precipitarea fazei Mg_2Si.

Acest tratament este de fapt o *maturare* sau *tratament de precipitare*, după cum călirea a constat în esență dintr-un *tratament de punere în soluție*.

b. *Variația caracteristicilor electrice și mecanice în funcție de temperatura de maturare.* O nouă serie de probe din același aliaj aldrey, cu diametrul de 2,50 mm, au fost supuse unui tratament de punere în soluție la temperatura de 550°C. Călirea s-a efectuat pentru o parte din probe direct în aer (simbolul *a*), iar pentru o a doua parte în apă la 15°C (simbolul *b*).

Imediat după călire, cîte trei probe identice au fost supuse încălzirii, timp de 30 de minute, la diferite temperaturi cuprinse între 100 și 400°C. După răcire în aer, probele au fost decapate și supuse măsurătorilor de

rezistivitate electrică și caracteristici mecanice, în condițiile arătate anterior.

Rezultatele experimentale sînt indicate în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Valorile numerice aie caracteristicilor electrice și mecanice pentru o serie de probe din aliaj aldrey, călite de la 550°C, răcite în aer sau în apă și maturate la diferite temperaturi

Nr. crt.	Proba	Stare	Temperatura de maturare °C	Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice	
				$\rho_{20°C}$ Ω mm²/m	$\Delta\rho$ %	% din conductibilitatea Cu	σ_r kg/mm²	δ %
1	Ad 20a	călit de la 550°C răcit aer	20	0,03718	0	46,37	23,4	24,2
2	Ad 20b	răcit apă	20	0,03772	0	45,70	23,9	21,8
3	Ad 21a	,, aer	100	0,03711	— 0,18	46,45	23,1	24,4
4	Ad 21b	,, apă	100	0,03765	— 0,18	45,79	23,3	22,5
5	Ad 22a	,, aer	150	0,03698	— 0,53	46,62	25,0	21,0
6	Ad 22b	,, apă	150	0,03739	— 0,87	46,11	25,2	20,3
7	Ad 23a	,, aer	200	0,03606	— 3,01	47,81	26,9	16,8
8	Ad 23b	,, apă	200	0,03609	— 4,32	47,77	26,9	16,8
9	Ad 24a	,, aer	250	0,03318	—10,75	51,96	29,2	7,2
10	Ad 24b	,, apă	250	0,03319	—12,00	51,94	29,2	7,2
11	Ad 25a	,, aer	300	0,03172	—14,65	54,33	20,5	8,5
12	Ad 25b	,, apă	300	0,03172	—18,88	54,33	20,5	8,5
13	Ad 26a	,, aer	350	0,03209	—13,69	53,72	17,5	9,2
14	Ad 26b	,, apă	350	0,03209	—14,92	53,72	17,5	9,2
15	Ad 27a	,, aer	400	0,03293	—11,43	52,35	17,8	9,9
16	Ad 27b	,, apă	400	0,03293	—12,70	52,35	17,8	9,9

Cu aceste valori s-au trasat diagramele reproduse în figurile nr. 8 și 9.

Prin maturarea aliajului călit dar nedeformat se realizează o scădere a rezistivității lui electrice datorită precipitării excesului de atomi străini reținuți în soluția solidă suprasaturată. Pe figura 8, se poate observa că rezistivitatea electrică are valori mai mari pentru probele călite în apă, decît pentru cele răcite în aer. Acest amănunt se poate explica prin reținerea unui număr mai mare de atomi de siliciu și magneziu în soluția suprasaturată și prin apariția unor tensiuni interne mai puternice în cazul răcirilor energice.

Prin maturare la temperaturi sub 150°C rezistivitatea electrică scade puțin, ca urmare a eliminării tensiunilor interne de la călire și a restabilirii parțiale a rețelei cristaline. Caracteristicile mecanice variază imperceptibil.

Peste 150°C, rezistivitatea electrică scade brusc, atingînd valori minime pentru temperaturi de maturare de circa 300°C. Aceasta dovedește că precipitarea fazei Mg_2Si începe intens la temperaturi peste150°C și se desăvîrșește pe la 300°C. Soluția solidă devenind mai pură, își refface parțial periodicitatea rețelei și permite o mai bună propagare a un-

delor electronice de conductibilitate. Dispare treptat diferența între probele călite în apă sau în aer și conductibilitatea crește cu circa 16%.

Rezistența la rupere la tracțiune crește pînă la o valoare maximă la circa 250°C, ca urmare a creșterii energiei interne a agregatului policristalin. Aceasta se datorește apariției unor tensiuni superficiale la limitele de separare între particulele de fază precipitată și rețeaua cris-

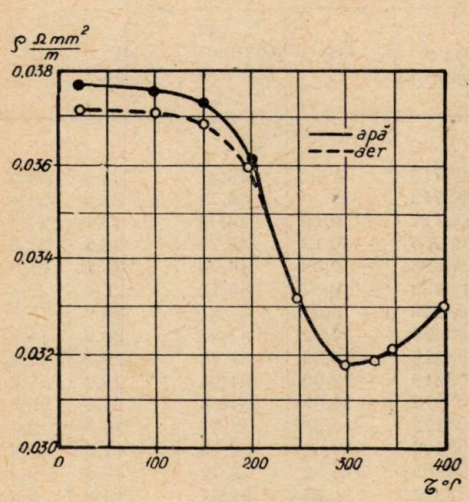


Fig. 8. — Variația rezistivității electrice ρ(Ω mm²/m) în funcție de temperatura de maturare (°C) pentru probele din aliaj aldrey, călite de la 550°C și maturate timp de 30 de minute.

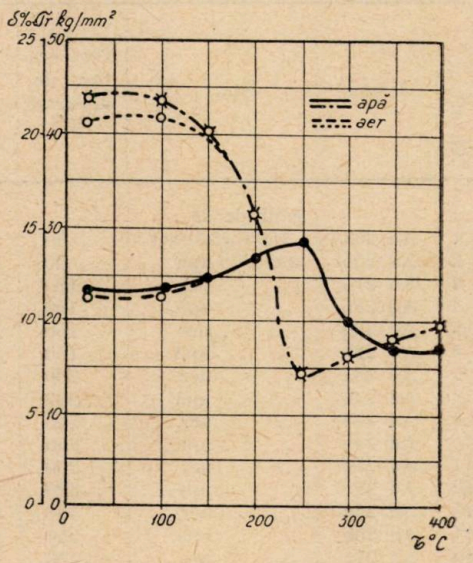


Fig. 9. — Variația caracteristicilor mecanice de rezistență σ_r(kg/mm²) și plasticitate (δ %) în funcție de temperatura de maturare (°C) pentru probele din aliaj aldrey, călite de la 550°C și maturate timp de 30 de minute.

talină a soluției solide cu care rămîn în unele puncte legate coerent. Prin acest mecanism se blochează din ce în ce mai multe sisteme de plane de alunecare și deci plasticitatea aliajului scade.

După atingerea unei valori limită, rezistența la rupere începe să scadă în același sens cu rezistivitatea electrică între 250 și 300°C, datorită probabil fenomenului de coalescență a particulelor submicroscopice de Mg_2Si. Abia acum aceste particule foarte fine devin vizibile la microscopul metalografic, așa cum se arată în micrografia din figura 10.

La temperaturi de încălzire de peste 350°C, precipitarea nu mai poate fi completă, deoarece simultan începe din nou punerea în soluție a fazelor precipitate, realizîndu-se un echilibru dinamic între difuziunea în ambele sensuri. Aceasta se traduce printr-o nouă creștere a rezistivității electrice.

Din cele arătate rezultă că spre deosebire de durificarea prin ecruisaj în cursul căreia rezistivitatea electrică și caracteisticile mecanice cresc

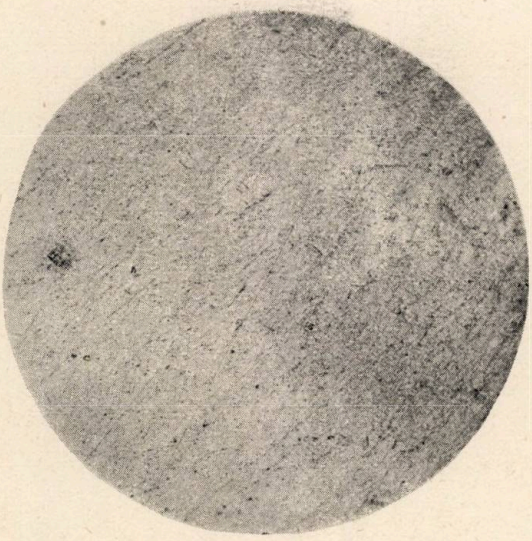


Fig. 10. — Micrografia unei probe din aliaj aldrey, călit de la 550°C şi maturat 30 de minute la 300°C. Atac : sol. HF — 0,5 %. Mărire 500 :1.

direct proporţional, durificarea prin precipitare provoacă descreşterea rezistivităţii electrice şi creşteri ale rezistenţei mecanice.

Deoarece în ambele cazuri, pentru aliajul aldrey s-a plecat iniţial de la probe identice (călite), se poate aprecia în mod relativ pe baza micşorării rezistivităţii electrice — că o deformare prin trefilare la rece la un grad de reducere de secţiune de circa 95%, furnizează agregatului policristalin, o energie echivalentă cu încălzirea la circa 225°C, întrucît provoacă acelaşi efect de precipitare.

Procesul tehnologic de fabricare a firelor de aldrey, comportă însă asocierea celor două moduri de durificare. În mod schematic, el constă dintr-o operaţie de călire a semifabricatelor laminate la cald sau presate, trefilarea imediat după călire pînă la diametrul prescris, urmată apoi de o maturare la temperaturi între 140 şi 180°C, pe durate diferite de la un caz la altul în funcţie de proprietăţile dorite.

c. *Variaţia caracteristicilor electrice şi mecanice în funcţie de gradul de reducere al secţiunii şi de temperatura de maturare.* Pentru a se urmări acţiunea simultană a acestor doi factori — durificarea prin ecruisaj şi durificarea prin precipitare — s-au preparat o a treia serie de probe din aliaj aldrey.

În prealabil probele au fost supuse unui tratament de punere în soluţie la 550°C, timp de 30 minute. Imediat după călire probele au fost trase succesiv printr-o filieră rotundă cu orificii perfect calibrate, oprindu-se probe la patru grade de reducere de secţiune diferite şi anume :

$$\Delta S_1 = 27{,}37\ \%; \quad \Delta S_2 = 50{,}97\%; \quad \Delta S_3 = 72{,}09\%; \quad \Delta S_4 = 89{,}98\%.$$

După trefilare probele au fost supuse unui tratament de maturare la diferite temperaturi, timp de 30 minute şi apoi răcite în aer.

După decapare şi uscare, fiecare probă a fost supusă măsurărilor de rezistivitate electrică şi de încercări mecanice în condiţiile arătate anterior. Rezultatele determinărilor experimentale sînt consemnate în tabloul nr. 4.

În baza acestor valori numerice s-au trasat diagramele din figurile 11 şi 12.

Aceste diagrame arată că prin suprapunerea celor două fenomene de durificare, rezultă aspecte noi, interesante pentru practică. Cea mai pronunţată scădere a rezistivităţii electrice se înregistrează pentru gradele de deformare cele mai puternice, asociate cu maturări la temperaturi între 200 şi 300°C. Scăderea rezistivităţii electrice începe în mod lent chiar de la 100°C şi mai pronunţat de la 150°C, deci la temperaturi de maturare mai joase decît pentru probele nedeformate. Efectul maxim se realizează pentru grade de deformare de peste 90%, asociate cu maturări la temperaturi de circa 300°C. Pe acesată cale se ajunge la o conductibilitate electrică apropiată de aceea a aluminiului tehnic, ceea ce denotă că aproape întreaga cantitate de elemente de aliere este precipitată, astfel încît reţeaua cristalină îşi regenerează periodicitatea.

Pe de altă parte însă, limita de rezistenţă la rupere ($\sigma_r$kg/mm^2)atinge valori maxime tot pentru grade de deformare puternice, dar la temperaturi

Tabloul nr. 4

Valorile numerice ale caracteristicilor electrice și mecanice pentru probele din aliaj aldrey, călite de la 550°C, trefilate la diferite grade de deformare și maturare timp de 30 minute la diferite temperaturi

Nr. crt.	Proba	Tratament	Date tehnologice				Temperatura de maturare °C	Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice	
			Orificiul de trefilare	d_m mm	S_m mm²	ΔS %		$\rho_{20°C}$ Ω mm²/m	$\Delta\rho$ %	% din conductibilitatea Cu	σ_r kg/mm²	δ %
1	Ad 30	călit 550°C ecruisat	3	1,85	2,68	27,37	20	0,03748	+0,78	46,00	26,4	6,2
2	Ad 40	„	7	1,52	1,81	50,97	20	0,03784	+1,75	45,56	30,5	3,6
3	Ad 50	„	13	1,15	1,03	72,09	20	0,03684	−0,94	46,79	34,5	4,0
4	Ad 60	„	25	0,69	0,37	89,98	20	0,03525	−5,21	48,91	37,1	4,8
5	Ad 31	călit 550°C ecruisat maturat 30′	3	1,85	2,68	27,37	100	0,03736	+0,46	46,15	26,9	7,4
6	Ad 41	„	7	1,52	1,81	50,97	100	0,03764	+1,21	45,80	31,0	3,9
7	Ad 51	„	13	1,15	1,03	72,09	100	0,03625	−2,53	47,56	34,8	4,9
8	Ad 61	„	25	0,69	0,37	89,98	100	0,03506	−5,75	49,17	37,2	5,6
9	Ad 32	„	3	1,85	2,68	27,37	150	0,03631	−2,37	47,48	27,8	9,2
10	Ad 42	„	7	1,52	1,81	50,97	150	0,03652	−1,80	47,21	31,9	7,8
11	Ad 52	„	13	1,15	1,03	72,09	150	0,03555	−4,41	48,50	35,0	8,3
12	Ad 62	„	25	0,69	0,37	89,98	150	0,03485	−6,29	49,47	37,5	8,7
13	Ad 33	„	3	1,85	2,68	27,37	175	0,03595	−3,33	47,95	29,3	11,3
14	Ad 43	„	7	1,52	1,81	50,97	175	0,03620	−2,66	47,62	32,7	10,1
15	Ad 53	„	13	1,15	1,03	72,09	175	0,03511	−5,59	49,10	35,5	10,5
16	Ad 63	„	25	0,69	0,37	89,98	175	0,03436	−7,61	50,17	37,8	10,8
17	Ad 34	„	3	1,85	2,68	27,37	200	0,03451	−7,20	49,95	32,5	9,8
18	Ad 44	„	7	1,52	1,81	50,97	200	0,03482	−6,37	49,51	33,2	8,8
19	Ad 54	„	13	1,15	1,03	72,09	200	0,03384	−9,19	50,95	36,9	9,1
20	Ad 64	„	25	0,69	0,37	89,98	200	0,03327	−10,54	51,82	38,0	9,2
21	Ad 35	„	3	1,85	2,68	27,37	250	0,03203	−13,87	53,82	27,2	7,0
22	Ad 45	„	7	1,52	1,81	50,97	250	0,03205	−13,82	53,80	28,4	6,3
23	Ad 55	„	13	1,15	1,03	72,09	250	0,03074	−17,34	56,08	29,2	6,5
24	Ad 65	„	25	0,69	0,37	89,98	250	0,02990	−19,60	57,66	30,0	6,6
25	Ad 36	„	3	1,85	2,68	27,37	300	0,03185	−14,35	54,13	16,2	8,8
26	Ad 46	„	7	1,52	1,81	50,97	300	0,03186	−14,33	54,11	18,1	8,5
27	Ad 56	„	13	1,15	1,03	72,09	300	0,02992	−19,54	57,62	19,5	8,6
28	Ad 66	„	25	0,69	0,37	89,98	300	0,02875	−22,68	59,97	20,5	8,6

de maturare sub 200°C, după care înregistrează o scădere pronunțată. Urmează deci, că în mod practic, pentru a se obține rezistențe mecanice optime, temperatura de maturare nu trebuie să depășească 200°C.

Un fenomen interesant îl prezintă modul de variație al lungirii specifice, pentru acest aliaj deformat și maturat la temperaturi cuprinse între 100 și 200°C. Se înregistrează, în acest caz, creșteri ale plasticității de

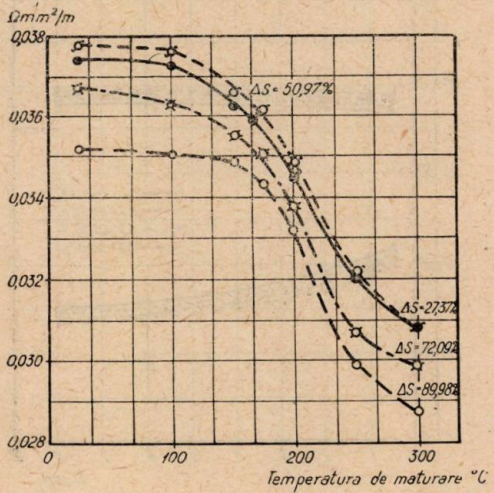


Fig. 11. — Variația rezistivității electrice $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ în funcție de temperatura de maturare pentru probele din aliaj aldrey, călite de la 550°C și deformate prin trefilare la diferite grade de reducere de secțiune.

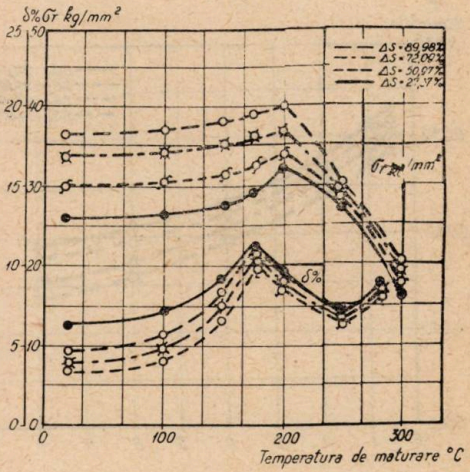


Fig. 12. — Variația caracteristicelor mecanice de rezistență σ_r (kg/mm²) și plasticitate δ % în funcție de temperatura de maturare pentru probe din aliaj aldrey, călite de la 550°C și deformate prin trefilare la diferite grade de reducere de secțiune.

același sens cu creșterea rezistenței mecanice, ceea ce ar părea o contradicție. Un fenomen similar este semnalat însă și în literatură [11], pentru aliajele binare Al + Mg, unde la procente de circa 2% Mg cresc în același timp și rezistența și plasticitatea. Este probabil că pentru aliajul aldrey, această anomalie se datorește unei precipitări selective, mai întîi a siliciului și după aceea a magneziului.

Fenomenul este complex întrucît variația energiei interne a sistemului este provocată de o serie de factori cu acțiune antagonistă, dar care interferează prin efectele lor. Astfel s-ar putea identifica :

— Energia mecanică acumulată în tensiuni interne de ordinul II sau III (dislocații) provocate de deformarea plastică anterioară.

— Energia termică acumulată de material în timpul încălzirii, care provoacă pe de o parte regenerarea rețelei cristaline, iar pe de altă parte accelerarea difuziei atomilor străini din soluția solidă spre planele de alunecare sau limitele grăunților unde se va produce precipitarea.

Mai mult încă, este neîndoelnic faptul că energiile de activare ale difuziei şi precipitării pentru siliciu şi magneziu au valori diferite.

Cum în tehnologia fabricării aliajului aldrey se urmăreşte obţinerea unei bune rezistenţe la tracţiune se impune ca temperatura de maturare să nu depăşească 175 ... 200°C. Aceasta asigură o precipitare dispersă,

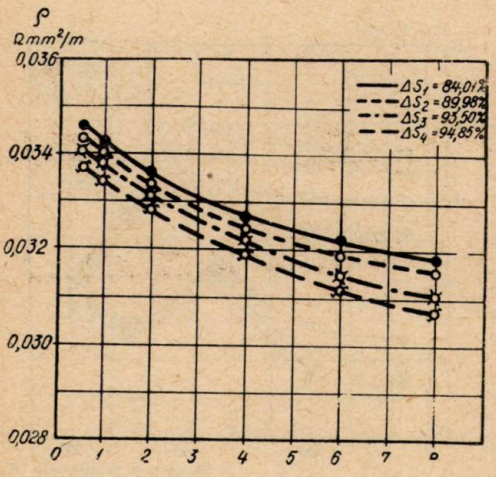


Fig. 13. — Variaţia rezistivităţii electrice ρ(Ω mm²/m) în funcţie de durata de menţinere la temperatura de maturare de 175°C pentru probele din aliaj aldrey, călite, deformate şi tratate termic.

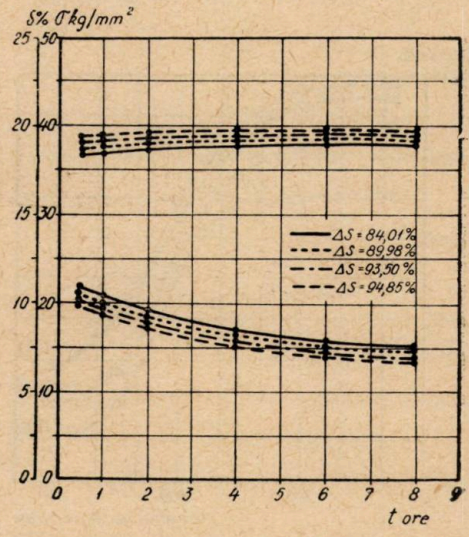


Fig. 14. — Variaţia caracteristicilor mecanice de rezistenţă σ_r (kg/mm²) şi plasticitate δ % în funcţie de durata de menţinere la temperatura de maturare de 175°C.

astfel încît particulele de Mg_2Si sînt foarte mărunte şi nu se pot decela la microscopul metalografic.

Totodată pentru a se asigura şi o bună conductibilitate electrică este necesar, ca, pe cît posibil, să fie separat din soluţia solidă, un cît mai mare număr de atomi de siliciu şi magneziu. Din cauza plafonului de temperatură impus, singura posibilitate existentă, rămîne de a se prelungi durata de menţinere la temperatura de maturare.

d. *Influenţa duratei de menţinere la temperatura de maturare asupra caracteristicilor electrice şi mecanice.* Pentru a se verifica ipotezele de mai sus, pe bază de date experimentale, s-a folosit o a patra serie de probe din aliaj aldrey. Aceste probe au fost călite de la 550°C şi apoi deformate prin filieră rotundă la grade de reducere de secţiune de peste 80%.

Toate probele au fost apoi maturate la 175°C, însă menţinute durate de timp diferite, între 30 minute şi 8 ore, cîte 3 probe identice din fiecare categorie. După efectuarea tratamentului, probele au fost răcite în aer, decapate şi supuse măsurărilor de rezistivitate electrică şi încercări mecanice.

Valorile numerice obţinute sînt înscrise în tabloul nr. 5.

Tabloul nr 5

Valorile numerice ale rezistivității electrice și caracteristicilor mecanice pentru probele de aliaj aldrey, călit de la 550°C, ecruisat la grade mari de deformare și maturat la temperatura de 175°C, timpuri diferite de la 30 minute la 8 ore

Nr. crt.	Proba	Tratament	Date tehnologice				Temperatura de maturare °C	Durata de menținere	Caracteristici electrice			Caracteristici mecanice	
			Orificiul de trefilare	d_m mm²	S_m mm²	ΔS %			$\rho_{20°C}$ Ω mm²/m	$\Delta\rho$ %	% din conductibilitatea Cu	σ_r kg/mm²	δ %
1	Ad 71	călit ecruisat maturat	20	0,87	0,59	84,01	175	30 min	0,03456	— 7,07	49,9	37,6	11,0
2	Ad 81	,,	25	0,69	0,37	89,98	175	,,	0,03436	— 7,60	50,1	37,8	10,8
3	Ad 91	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03419	— 8,06	50,4	37,9	10,6
4	Ad 101	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03374	— 9,27	51,1	38,0	10,4
5	Ad 72	,,	20	0,87	0,59	84,01	175	1 h	0,03427	— 7,85	50,3	37,7	10,5
6	Ad 82	,,	25	0,69	0,37	89,98	175	,,	0,03409	— 8,33	50,5	37,9	10,1
7	Ad 92	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03383	— 9,03	50,9	38,0	9,7
8	Ad 102	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03285	—11,6	52,4	38,1	9,2
9	Ad 73	,,	20	0,87	0,59	84,01	175	2 h	0,03354	— 9,81	51,4	37,8	9,8
10	Ad 83	,,	25	0,69	0,37	89,98	175	,,	0,03330	—10,4	51,7	38,0	9,5
11	Ad 93	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03319	—10,7	51,9	38,1	9,1
12	Ad 103	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03282	—11,7	52,5	38,2	8,7
13	Ad 74		20	0,87	0,58	84,01	175	4 h	0,03270	—12,0	52,7	38,0	9,2
14	Ad 84	,,	25	0,69	0,37	89,98	175	,,	0,03245	—12,7	53,1	38,2	9,0
15	Ad 94	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03223	—13,3	53,5	38,3	8,6
16	Ad 104	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03190	—14,2	54,0	38,4	8,0
17	Ad 75	,,	20	0,87	0,59	84,01	175	6 h	0,03222	—13,3	53,5	38,1	8,8
18	Ad 85	,,	25	0 69	0,37	89,98	175	,,	0,03192	—14,1	54,0	38,3	8,5
19	Ad 95	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03148	—15,3	54,7	38,4	8,0
20	Ad 105	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03118	—16,1	55,2	38,6	7,5
21	Ad 76	,,	20	0,87	0,59	84,01	175	8 h	0,03183	—14,4	54,1	38,2	8,5
22	Ad 86	,,	25	0,69	0,37	89,98	175	,,	0,03148	—15,3	54,7	38,4	8,1
23	Ad 96	,,	29	0,56	0,24	93,50	175	,,	0,03100	—16,6	55,6	38,6	7,3
24	Ad 106	,,	30	0,50	0,19	94,85	175	,,	0,03075	—17,3	56,0	38,8	6,8

Pe baza acelorași date experimentale, s-au trasat diagramele din figurile 13 și 14.

Se observă că prin prelungirea duratei de menținere la aceeași temperatură de maturare, se realizează un spor apreciabil de conductibilitate electrică și în același timp și o creștere relativă a rezistenței mecanice.

Din cele expuse mai înainte, rezultă că pentru aliajul aldrey, se pot realiza asocieri ale unor conductibilități electrice cît mai bune cu rezistențe mecanice optime, acționînd în mod rațional asupra parametrilor;

— grad de deformare,
— temperatura de maturare,
— durata de menținere la temperatura respectivă.

Precipitarea cantitativă a fazei Mg_2Si din soluția solidă asigură o conductibilitate electrică apropiată de a aluminiului nealiat însă realizarea unor proprietăți mecanice superioare necesită în același timp, o dispersie aproape coloidală a particulelor precipitate.

Laboratorul de metalurgie fizică
Institutul politehnic, București

Centrul de cercetări metalurgice
al Academiei R.P.R.

К ВОПРОСУ ОБ УПРОЧНЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ПРИСАДКОЙ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЛЕГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Основным вопросом улучшения физико-механических свойств алюминия является вопрос его упрочнения без какого-либо чувствительного снижения его пластических и электротехнических свойств.

С технологической точки зрения добиться упрочнения можно или пластической деформацией, или легированием, или же термической обработкой.

Упрочнение, полученное пластической деформацией, не может вести к резкому улучшению механических свойств металла, так как всего лишь 10 — 15% работы, совершенной при деформации, способствует росту внутренней энергии поликристаллической системы, остальная же часть безвозвратно превращается в тепловую энергию. Зато упрочнение легированием использует всю введенную энергию.

Автором исследовалось влияние малых добавок легирующих веществ /Zn, Mg, Cu, Mn/ на удельное электросопротивление и твердость по Бринеллю технического алюминия чистотой 99,75%. Было найдено, что удельное электросопротивление линейно возрастает для малых добавок приблизительно до 1 атом.%, независимо от того, имеет ли легирующее вещество в металлическом состоянии большую электропроводность, чем сам алюминий (например, в случае меди). Для более повышенных содержаний легирующих веществ кривая приближается к параболе. Самым эффективно действующим легирующим веществом является марганец.

Вообще, наблюдалось подчинение законам Курнакова и правилу Норбери во всем, что касается роста удельного электросопротивления.

Далее был изучен случай комплексного упрочнения на примере одного тройного сплава Al — Mg — Si типа алдрей.

Было определено изменение электрических и механических характеристик, причем учитывались следующие параметры:

— Степень обжатия через круглое очко проволоченных сразу после закалки образцов.

— Температура старения закаленных, но не деформированных образцов.

— Температура старения закаленных и деформированных при разных степенях обжатия образцов.

— Продолжительность выдержки при температуре старения.

Из проведенных опытов вытекает, что добиться сочетания возможно большей электропроводности одновременно с высокими механическими свойствами, можно лишь варьируя соответствующим образом все вышеуказанные параметры.

Количественное осаждение фазы Mg_2Si из твердого раствора обеспечивает электропроводность образцов, приближающуюся к электропроводности нелегированного алюминия ; но, для того чтобы добиться повышенных механических свойств, необходимо, чтобы осаждающиеся частицы находились в почти коллоидальном состоянии.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние легирующих элементов на электропроводность алюминия чистоты 99,996% (по Готие).

Рис. 2. — Изменение удельного электросопротивления $\rho\left(\frac{\Omega\ мм^2}{м}\right)$ в зависимости от концентрации легирующего элемента (в атом. %) для образцов из двойных сплавов Al + Zn, Al + Mg, Al + Cu в том состоянии, в котором они находятся сразу после закалки.

Рис. 3. —Изменение твердости по Бринеллю (H_B кг/мм²) в зависимости от концентрации легирующего элемента (в атом.%) для образцов из двойных сплавов Al + Zn, Al + Mg, Al + Cu в том состоянии, в котором они находятся сразу после закалки.

Рис. 4. — Тройная диаграмма сплавов Al—Mg—Si, область, примыкающая к вершине Al.

Рис. 5. — Средняя убыль удельной электропроводности алюминия 99,996, выраженная в % от электропроводности стандартной меди, в зависимости от содержания кремния, магния или Mg_2Si (по [4]).

Рис. 6. — Изменение удельного элекросопротивления $\rho\left(\frac{\Omega\ мм^2}{м}\right)$ в зависимости от степени деформации для сплава алдрай, закаленного при 550° С и сразу же проволоченного через круглое очко.

Рис. 7. — Изменение характеристик механического сопротивления σ_r (кг /мм²) и пластичности ($\delta^0/_0$) в зависимости от степени деформации для сплава алдрай, закаленного при 550° С и сразу проволоченного через круглое очко.

Рис. 8. — Изменение удельного электросопротивления $\rho \left(\frac{\Omega \text{ мм}^2}{\text{м}}\right)$ в зависимости от температуры старения (°С) для образцов из сплава алдрей, закаленных при 550° С, старение которых длилось 30 мин.

Рис. 9. — Изменение характеристик механического сопротивления σ_r (кг / мм^2) и пластичности ($\delta^0/_0$) в зависимости от температуры старения (°С) для образцов из сплава алдрей, закаленных при 550° С, процесс старения которых длился 30 мин.

Рис. 10. — Микрография образца сплава алдрей, закаленного при 550° С, старение которого длилось 30 мин. при 300° С. Травление 0,5% раствором HF. 500 ×.

Рис. 11. — Изменение удельного электросопротивления $\rho \left(\frac{\Omega \text{ мм}^2}{\text{м}}\right)$ в зависимости от температуры старения для образцов из сплава алдрай, закаленных при 550° С и деформированных волочением при различных степенях обжатия.

Рис. 12. — Изменение характеристик механического сопротивления σ_r (кг / мм^2) и пластичности ($\delta^0/_0$) в зависимости от температуры старения для образцов из сплава алдрей, закаленных при 550° С и деформированных волочением при различных степенях обжатия.

Рис. 13. — Изменение удельного сопротивления $\rho \left(\frac{\Omega \text{ мм}^2}{\text{м}}\right)$ в зависимости от продолжительности выдержки при температуре старения (175° С) для образцов сплава алдрей, закаленных, деформированных и подвергнутых термической обработке.

Рис. 14. — Изменение характеристик механического сопротивления σ_r (кг / мм^2) и пластичности ($\delta^0/_0$) в зависимости от продолжительности выдержки при температуре старения (175° С).

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU DURCISSEMENT DE L'ALUMINIUM TECHNIQUE PAR ALLIAGE À DE FAIBLES POURCENTAGES D'ÉLÉMENTS D'ADDITION

(RÉSUMÉ)

Le problème fondamental de l'amélioration des caractéristiques physico-mécaniques de l'aluminium est celui de son durcissement, sans, de ce fait, produire une réduction trop sensible de ses propriétés de plasticité et de conductibilité électrique.

Au point de vue technologique, le durcissement peut être réalisé par déformations plastiques, alliage ou par des traitements thermiques.

L'écrouissage produit par des déformations plastiques ne peut imprimer un durcissemet trop énergique, vu que 10 à 15% seulement du travail mécanique de déformation contribue à l'accroissement de l'énergie intérieure de l'agrégat polycristallin, le reste étant transformé, de manière irréversible, en chaleur. En échange, le durcissement par alliage met en valeur toute l'énergie introduite.

L'auteur étudie l'influence des petits pourcentages d'éléments d'alliage (Zn, Mg, Cu, Mn) sur la résistivité électrique et sur la dureté Brinell de l'aluminium technique à 99,75% de pureté. On trouve que la résistivité électrique croit à peu près linéairement, pour de faibles additions

allant jusqu'à environ 1% d'atomes, même si l'élément d'alliage a, à l'état métallique, une conductibilité électrique meilleure que l'aluminium (par exemple, le cas du cuivre). Pour des pourcentages plus élevés, la courbe prend une allure approximativement parabolique. L'effet le plus marqué est imprimé par les additions de manganèse. Généralement les lois de Kournacov et la règle de Norbury sont respectées en ce qui concerne l'augmentation de la résistivité électrique.

Ensuite, on étudie le cas d'un durcissement complexe sur un alliage ternaire Al—Mg—Si, du type aldrey.

On a déterminé la façon dont varient les caractéristiques électriques et mécaniques, en fonction des paramètres suivants :

— degré de réduction de la section des échantillons tréfilés par filière circulaire, immédiatement après la trempe ;

— température de vieillissement des échantillons trempés, mais non déformés ;

— température de vieillissement des échantillons trempés et déformés à différents degrés de réduction de la section ;

— durée du maintien à la température de vieillissement.

Il en résulte que l'association aussi bonne que possible d'une conductibilité électrique à des résistances mécaniques optimes ne peut être réalisée qu'en agissant d'une façon appropriée sur tous ces paramètres.

La précipitation quantitative de la phase Mg_2Si, de la solution solide, assure une conductibilité électrique proche de celle de l'aluminium non allié ; mais la réalisation de propriétés mécaniques supérieures exige, en même temps, une dispersion presque colloïdale des particules précipitées.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence des éléments d'alliage sur la conductibilité électrique de l'aluminium à 99,996 % de pureté (d'après Gauthier).

Fig. 2. — Variations de la résistivité électrique $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ en fonction de la concentration en élément d'alliage (atomes %), pour les échantillons en alliages binaires Al+Zn, Al+Mg, Al+Cu, Al+Mn, à l'état suivant immédiatement la trempe.

Fig. 3. — Variations de la dureté Brinell (H_B kg/mm²) en fonction de la concentration en élément d'alliage (atomes %), pour les échantillons en alliages binaires Al+Zn, Al+Mg, Al+Cu, à l'état suivant immédiatement la trempe.

Fig. 4. — Diagramme ternaire des alliages Al—Mg—Si, coin vers l'aluminium.

Fig. 5. — Décroissement moyen de la conductibilité électrique de l'aluminium 99,996, exprimé en pour-cent de la conductibilité du cuivre standard, en fonction de la teneur en silicium, magnesium ou Mg_2Si (cf. [4]).

Fig. 6. — Variations de la résistivité électrique $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ en fonction du degré de déformation pour l'alliage aldrey, trempé à 550°C et tréfilé, immédiatement après, par filière circulaire.

Fig. 7. — Variations des caractéristiques mécaniques de résistance σ_r (kg/mm²) et de plasticité (δ %) en fonction du degré de déformation, pour l'alliage aldrey, trempé à 550°C et tréfilé, immédiatement après, par filière circulaire.

Fig. 8. — Variations de la résistivité électrique $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ en fonction de la température de vieillissement (°C), pour les échantillons en alliage aldrey, trempés à 550°C et vieillis pendant 30 minutes.

Fig. 9. — Variations des caractéristiques mécaniques de résistance σ_r(kg/mm²) et de plasticité (δ%) en fonction de la température de vieillissement (°C), pour les échantillons en alliage aldrey, trempés à 550°C et vieillis pendant 30 minutes.

Fig. 10. — Micrographie d'un échantillon en alliage aldrey, trempé à 550°C et vieilli pendant 30 minutes à 300°C. Attaque à la solution HF à 0,5 %. Gross. 500 :1.

Fig. 11. — Variations de la résistivité électrique $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ en fonction de la température de vieillissement, pour les échantillons en alliage aldrey, trempés à 550°C et déformés par tréfilage à divers degrés de réduction de la section.

Fig. 12. — Variations des caractéristiques mécaniques de résistance σ_r (kg/mm²) et de plasticité (δ%) en fonction de la température de vieillissement, pour des échantillons en alliage aldrey, trempés à 550°C et déformés par tréfilage à divers degrés de réduction de la section.

Fig. 13. — Variations de la résistivité électrique $\rho(\Omega\ mm^2/m)$ en fonction de la durée du maintien à la température de vieillissement de 175°C, pour les échantillons en alliage aldrey trempés, déformés et traités thermiquement.

Fig. 14. — Variations des caractéristiques mécaniques de résistance σ_r (kg/mm²) et de plasticité (δ%), en fonction de la durée du maintien à la température de vieillissement de 175°C.

BIBLIOGRAFIE

1. I. S. Umanski şi alţii, *Fiziceskoe metallovedenie.* Metallurghizdat-Moscova, 1955, p. 669.
2. M. Protopopescu, Studii şi cercetări de metalurgie, nr. 1—2, 1957, 5.
3. N. S. Fastov, *Problemî metallovedeniia i fiziki metallov,* 1955, p. 378.
4. G. Gauthier, Journ. Inst. Metals, 1936, nr. 2, p. 129.
5. A. P. Guliaev i E. F. Trusova, Jurn. Tehn. fiziki, 1950, nr. 1, p. 66—78.
6. A. S. Zaimovski, V. V. Usov, *Metale şi aliaje electrotehnice.* Ed. energetică de stat, Bucureşti, 1954, p. 270.
7. N. S. Kurnakov, *Raboti v oblasti ţvetnoi metallurghii.* Metallurgizdat, Moscova, 1954.
8. P. Evershein, Aluminium, 1955, nr. 7—8, p. 338.
9. M. S. Voronov, *Procesî uprocineniia splavov Al—Mg—Si,* Moscova, 1946.
10. E. Nachtigall, Revue de Métallurgie, 1956, nr. 9, p. 660.
11. Jolivet-Armand, Revue de Métallurgie, 1951, nr. 5, p. 376.

PUTEREA DESULFURANTĂ A ZGURILOR DE FURNAL ÎNALT

VII. CAPACITATEA DE ABSORBȚIE, PENTRU SULF, A ZGURILOR SISTEMULUI SiO_2—CaO—BaO, ÎN STARE LICHIDA, LA 1500°C*)

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. *Introducere.* Prezenta lucrare face parte dintr-o serie sistematică de cercetări, în legătură cu constituția și cu reacțiunile zgurilor, atunci cînd ele se găsesc, în stare topită, în cuptoarele metalurgice. Principiul, pus la baza diferitelor grupe de experiențe, efectuate în acest scop, a fost — în mare măsură — analog cu unul dintre cele de care se face cîteodată uz în chimia organică și anume cu acela că, pentru a ajunge a se decela structura — ori configurația intimă — a unei substanțe, se urmărește metodic modul în care ea își asociază anumite alte substanțe, — sau anumiți radicali — cu care este pusă în contact, în condiții adecuate.

Căutîndu-se deci a se decela constituția topiturilor alcătuite din cîte trei dintre substanțele fundamentale ale zgurilor metalurgice — SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, FeO, MnO — s-au studiat influențele pe care le poate avea asupra lor, la diferite temperaturi — mai dinainte stabilite și menținute constante — fie oxigenul atmosferic, fie sulful dintr-o baie metalică, topită în contact cu ele.

Dintre aceste două serii de experiențe, cele privitoare la acțiunea sulfului [1] au permis, nu numai determinarea modului și condițiilor în care sulful se leagă cu diversele particule materiale ale zgurilor lichide, ci și formularea unor relații cantitative, corespunzătoare echilibrelor care se stabilesc, la diferite temperaturi, între substanțele constitutive ale zgurilor, de diverse compoziții, și între sulful din baia de fontă, în contact cu care sînt topite.

---

*) Comunicare prezentată în cadrul Sesiunii generale științifice a Academiei R.P.R. din ianuarie 1957.

Coroborarea numeroaselor rezultate experimentale, astfel obținute — alături de interpretarea sensului fizic al relațiilor cantitative, în care au putut fi încadrate — au condus totodată la concretizarea unei concepții noi asupra constituției silicaților topiți. Această concepție se sprijină pe existența, în zgurile lichide, a unor grupări de ioni, rezultate de pe urma legăturilor care se stabilesc între ei, din cauza sarcinilor electrostatice, pe care le poartă.

În felul acesta, concepția despre care este vorba a putut fi materializată într-o imagine plastică — într-un „model structural" — care poate servi drept ipoteză de lucru pentru noi cercetări asupra structurilor și reacțiunilor zgurilor lichide, folosite în diferitele procese metalurgice industriale.

Pe aceiași cale, s-a putut da un sens material noțiunilor, oarecum abstracte, de *activitate termodinamică* și de *coeficient de activitate*, ceea ce a permis totodată și stabilirea unui mod practic — legat de realitățile de fapt — de a calcula valorile numerice ale activităților termodinamice ale diferitelor substanțe constitutive, în topiturile de silicați, fie acestea binare sau ternare, fie chiar mai complexe.

Lucrările, ale căror rezultate au fost publicate pînă în prezent, au arătat că, dintre toate felurile de grupări ionice, din care pot fi alcătuite zgurile industriale lichide, sînt unele foarte stabile, dar total lipsite de activitate, *în prezența sulfului, sau a oxigenului* și că compozițiile lor — independente de compozițiile zgurilor din care fac parte, și în bună măsură, chiar și de temperatură — corespund formulelor chimice:

$$4MgO \cdot 5SiO_2 \quad 3FeO \cdot 8SiO_2 \quad 3MnO \cdot 10SiO_2 \quad 3CaO \cdot 5SiO_2 \qquad (1)$$

Dintre acestea, prima și ultima sînt chiar compozițiile unora dintre eutecticele sistemelor binare de oxizi din care fac parte. Cît despre celelalte două, abscisele lor cad, pe diagramele respective, în domenii invadate de silice, astfel încît nu se pot pune în legătură cu ale *unor eutectice principale*, care să corespundă celor din sistemele cu magnezie, sau cu calce.

Seria de cercetări, despre care este vorba mai sus, a mai arătat, între altele, și faptul că, în fiecare din grupările ionice menționate, cationii mai slabi pot fi dislocați de către alți cationi, mai puternici decît ei, prin reacțiuni care se pot exprima, în notațiile chimice clasice, prin ecuații de forma

$$3\,CaO \cdot 5SiO_2 + 4MgO = 4MgO \cdot 5SiO_2 \qquad (2)$$

Din acest punct de vedere, ordinea de clasificare a diverșilor cationi, după capacitățile de substituire descrescînde, este aceiași cu ordinea descrescîndă a „forțelor de atracție pentru oxigen" [3] și în același timp cu aceea a înșirării lor după mărimile crescînde ale razelor lor ionice, adică :

Gruparea :	$4MgO \cdot 5SiO_2$	$3FeO \cdot 8SiO_2$	$3MnO \cdot 10SiO_2$	$3CaO \cdot 5SiO_2$	
Cationul :	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	(3)
Raza ionică (Å) :	0,65	0,75	0,80	0,94	

2. *Stadiul actual al problemei.* Lucrările, care au condus la stabilirea concluziilor schițate în cele de mai sus, s-au bazat pe determinarea cantităților maxime de sulf (moli S), pe care le pot absorbi — în condițiile de echilibru corespunzătoare unor temperaturi constante și bine definite — cîte 100 moli din substanțele constitutive fundamentale ale zgurilor de furnal înalt, adică :

$$(\text{mol } SiO_2 + \text{mol } Al_2O_3 + \text{mol } CaO + \text{mol } FeO + \ldots) = 100.$$

Pe această cale, s-a stabilit o relație cantitativă generală a desulfurării :

$$(\text{Mol.}) \quad S = k_T \left[N_{CaO} - \frac{3}{5} \left(N_{SiO_2} - \frac{8}{3} N_{FeO} - \frac{10}{3} N_{MnO} - \frac{5}{4} N_{MgO} \right) \right], \quad (4)$$

în care N_{CaO}, N_{SiO_2}, etc. reprezintă *concentrațiile analitice moleculare*, ale diverșilor oxizi, în zgura considerată.

Ținînd seama de formulele grupărilor ionice inactive (2), se poate constata cu ușurință că expresia cuprinsă între parantezele drepte reprezîntă concentrația calcei disponibile pentru desulfurare, în zgurile la care se referă formula (4). Totodată, expresia dintre parantezele rotunde măsoară, pentru aceleași zguri, concentrația silicei — respectiv a ionilor SiO_4^{4-} — care trebuie angajată de către ionii Ca^{2+}, în formarea de grupări inactive $3CaO.5SiO_2$, înainte ca zgura să poată avea efectiv o putere desulfurantă, adică pentru ca expresia dintre parantezele drepte să aibă o valoare finită.

Pe baza unor considerații discutate la timpul cuvenit [1h] — și asupra cărora nu este locul a se mai reveni aici — s-a arătat că expresia dintre parantezele drepte constituie o măsură a *reactivității termodinamice a calcei.* Aceasta reprezintă, după definiția dată de autor [1b], o anumită parte din *activitatea termodinamică* a calcei în zgurile respective și anume aceea care se poate determina cu ajutorul experiențelor asupra desulfurării, cealaltă parte a aceleiași activități privind energia pusă în joc cu ocazia formării grupărilor inactive $3CaO \cdot 5SiO_2$.

În aceste condiții, se poate spune că, în formula (4), coeficientul k_T reprezintă *capacitatea unitară* de absorbție, pentru sulf, a *calcei* pure (1 mol CaO), considerată în stare de suprafuziune și avînd cationii respectivi Ca^{2+} în același sistem de legături, în care se găsește calcea, în zgurile experimentale pe baza cărora a fost stabilită formula (4).

Mai multe grupe de experiențe de același gen au arătat că coeficientul k_T depinde de temperatura (T °K) la care se stabilește echilibrul dintre zgură și fontă, într-un mod care se poate exprima prin ecuația logaritmică

$$\log_e (1 + k_T) = \log_e \left(1 + \frac{N_{CaO}}{N_S} \right) = \frac{2843 - T}{T} . \quad (5)$$

Restricția, formulată imediat mai sus, cu privire la starea calcei, nu prezintă decît un interes academic, în sensul că exprimă condiția ca

o zgură, căreia ar urma să i se aplice formula (4), trebuie să cuprindă, ca ioni reactivi, disponibili pentru desulfurare, cationi Ca^{2+} și numai de aceștia. Această condiție este satisfăcută, în mod general, pentru toate zgurile furnalelor înalte industriale, afară doar de cazurile—excepționale și cu totul de neprevăzut—ale unor paturi de fuziune excesiv de bogate în magnezie, ori în oxizi de mangan.

Pe baza acestei considerații, formula (4) a fost transpusă—pentru calculele de uz industrial—într-o formă

$$\text{(kilograme)} \quad 100S = k_c[c - 0{,}559.6(s - 1{,}863m - 2{,}230f - 2{,}824n)] \quad (6)$$

aplicabilă zgurilor practice ale căror compoziții ar fi exprimate în proporții *ponderale* :

$$S = \text{S}\% \quad s = SiO_2\% \quad c = \text{CaO}\% \quad f = \text{FeO}\% \quad n = \text{MnO}\% \quad m = \text{MgO}\%$$

Aplicarea rapidă a formulei practice de calcul (6) se poate face, de altfel, cu ajutorul unei abace, construită pe baza ei și care a fost publicată într-una din lucrările anterioare [f], din aceeași serie.

3. *Scopul lucrării.* După cum reiese din cele ce preced, formula (6) poate servi—alături de ecuația logaritmică (5)—la calculul *cantităților* maxime de sulf pe care este capabilă să le absoarbă, la o temperatură determinată, o zgură—sau un pat de fuziune—de compoziție dată și aceasta chiar dacă acea zgură ar fi și aluminoasă [1 a], sau invers, dacă nu ar conține unii dintre oxizii prevăzuți în ea.

În schimb, același lucru nu mai este posibil și în cazul zgurilor care, pe lîngă substanțele obișnuite, ar mai cuprinde și oxizi de ai unor elemente, ai căror cationi—Ba^{2+}, Sr^{2+} etc—ar fi *mai mari* decît cei de calciu, căci aceștia ar fi întotdeauna disponibili pentru desulfurare, fie înaintea calcei, fie alături de ea.

În vederea eventualei folosiri, în unele dintre furnalele noastre înalte, a unor minereuri cu gangă baritică, s-a socotit așadar nimerit să se suplimenteze seria, deja încheiată, a cercetărilor publicate pînă aci și cu un studiu asupra influenței pe care o pot avea adausele de oxid de bariu—respectiv gangele baritice—asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt.

Prezenta lucrare are așadar dublul scop de a stabili capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a oxidului de bariu—adică de a determina o valoare numerică a unui coeficient k_0, corespunzătoare coeficientului k_T, la temperatura de 1 500 °C— și de a completa formulele (3) și (5) prin cîte un termen privitor la comportarea bariului în silicații topiți, ceea ce revine la a stabili compoziția eventualelor grupări ionice $p\text{BaO}.qSiO_2$, care ar putea lua naștere, în anumite condiții, în masa topiturilor de silicați.

4. *Condiții de lucru.* Pentru a putea urmări și măsura efectele adausele de oxid de bariu asupra constituției și acțiunii chimice a zgurilor silico-calcice, topite la 1 500°C, și aceasta fără a pierde din vedere efectele

de ansamblu ale schimbărilor de proporţii ale celorlalte două substanţe constitutive—silicea şi calcea—s-a preparat un mare număr de zguri sintetice, prin topirea de substanţe cît se poate de pure, în contact cu o baie de fontă sulfuroasă.

Pentru evitarea unei serii de dificultăţi de ordin practic, zgurile s-au preparat amestecînd proporţiile cuvenite dintr-o zgură ajutătoare — obţinută pe cale sintetică şi conţinînd 64% BaO—cu adausele de calce şi silice, necesare pentru fiecare caz în parte.

Amestecurile astfel obţinute au fost supuse topirii, în recipiente cărbunoase, încălzite într-un furnal electric. Acesta a fost menţinut—în măsura posibilului—la 1 500°C, căutînd să se realizeze condiţiile optime pentru stabilirea echilibrului fizico-chimic corespunzător acelei temperaturi. O serie de experienţe preliminare au arătat că, pentru aceasta era suficientă o durată de menţinere de două ore, la temperatura de 1 500°C.

Pentru alegerea compoziţiilor zgurilor de experienţă, s-a acoperit aproape întreaga diagramă de echilibru a sistemului SiO_2-CaO-BaO, cu o reţea de linii drepte, care corespund unor proporţii determinate din cele trei substanţe constitutive, acestea variind, de la o linie la alta, şi deci de la un punct la altul, cu o raţie fixă de 5%.

Figura 1 şi tabloul arată atît punctele figurative ale diferitelor compoziţii alese, cît şi proporţiile de sulf, absorbite de fiece zgură, prin topirea ei, în amestec cu pulbere dintr-o fontă sintetică, săracă în mangan şi conţinînd 0,8% S. Toate probele au constat din amestecuri, exact cîntărite, de cîte 10 g materii prime, în proporţiile cuvenite, şi cîte 24 g praf de fontă sintetică. Amestecurile au fost omogeneizate, împreună cu fonta, comprimate în pastile şi apoi topite în creuzete cilindrice, de 28 mm diametru interior, confecţionate din cărbune de retortă.

Datele numerice înscrise în tablou şi pe diagramă au fost stabilite pe baza determinărilor analitice ale cantităţilor de sulf absorbite de diversele probe. Ele s-au obţinut raportînd acele cantităţi la suma oxizilor, considerată drept 100. Cu alte cuvinte, cifrele din tablou arată cantităţile de sulf absorbite de cîte 100 g din fiece amestec. Acest mod de prezentare s-a dovedit, şi în cursul lucrărilor anterioare, a fi mai potrivit decît acela de a raporta conţinuturile la nişte totaluri care ar fi înglobat şi sulful. În felul acesta, s-a evitat folosirea unor cifre afectate de funcţiuni matematice de gradul al doilea şi s-au diminuat efectele erorilor inevitabile. În aceiaşi ordine de idei, conţinuturile în sulf au fost exprimate cu trei cifre semnificative după virgulă—în loc de două, cum se practică în mod obişnuit—pentru unicul scop de a nu agrava aceleaşi erori prin rotunjirea, absolut empirică, a ultimelor cifre.

Pe de altă parte, s-au luat toate precauţiile pentru a reduce, în măsura cea mai largă cu putinţă, diferitele cauze de erori, şi aceasta prin tehnica adoptată, atît pentru prepararea zgurilor sintetice, cît şi pentru determinările analitice. Este totuşi de la sine înţeles că nu s-au putut înlătura decît o parte din cauzele de erori şi aceasta cu atît mai mult cu cît prezentele cercetări privesc unul dintre domeniile cele mai expuse la erori, chiar dacă nu ar fi vorba decît de cele datorite imposibilităţii practice de a menţine temperatura de lucru la o valoare riguros constantă.

Tablou

Rezultatele desulfurării la 1 500 °C

Compoziţia zgurii (g %)			Conţinutul în sulf (g %)		
CaO %	SiO_2 %	BaO %	Determinat	Calculat	Diferenţa
6	58	36	0,035	—	−0,035
11	58	31	0,008	—	−0,08
11	53	36	0,263	0,297	+0,034
16	58	26	0,013	0,038	+0,025
16	53	21	0,380	0,398	+0,018
16	48	16	0,659	0,759	+0,100
21	58	21	0,182	0,139	−0,043
21	53	26	0,448	0,500	+0,052
21	48	31	0,852	0,860	+0,008
21	43	36	1,341	1,220	−0,121
26	58	16	0,276	0,241	−0,035
26	53	21	0,545	0,601	+0,056
26	48	26	1,027	0,961	−0,066
26	43	31	1,240	1,292	+0,052
26	38	36	1,558	1,613	+0,055
31	58	11	0,314	0,342	+0,028
31	53	16	0,722	0,684	−0,038
31	48	21	1,089	1,004	−0,085
31	43	26	1,249	1,326	+0,077
31	38	31	1,546	1,648	+0,102
31	33	36	2,055	1,969	−0,086
36	58	6	0,346	0,396	+0,050
36	53	11	0,675	0,707	+0,032
36	48	16	1,116	1,039	−0,077
36	43	21	1,335	1,360	+0,025
36	38	26	1,594	1,682	+0,088
36	33	31	1,958	2,003	+0,045
41	53	6	0,709	0,751	+0,042
41	48	11	1,193	1,073	−0,120
41	43	16	1,309	1,395	+0,086
41	38	21	1,795	1,716	−0,079
41	33	26	1,950	2,038	+0,088
46	48	6	1,177	1,107	−0,070
46	43	11	1,441	1,429	−0,012
46	38	16	1,756	1,750	−0,006
46	33	21	2,064	2,072	+0,008
51	43	6	1,583	1,463	−0,120
51	38	11	1,873	1,785	−0,088
51	33	16	2,002	2,106	+0,104
56	38	6	1,727	1,819	+0,092
56	33	11	2,191	2,141	−0,050
61	33	6	2,279	2,175	−0,104

Pentru aceste motive, s-a socotit că nu s-ar putea ajunge la o compensare mulțumitoare, a multiplelor cauze de erori experimentale, decît folosind cît mai multe probe, pentru a realiza, pe cale statistică, ceea ce nu s-ar fi putut obține prin metoda directă. De altfel, prin însăși

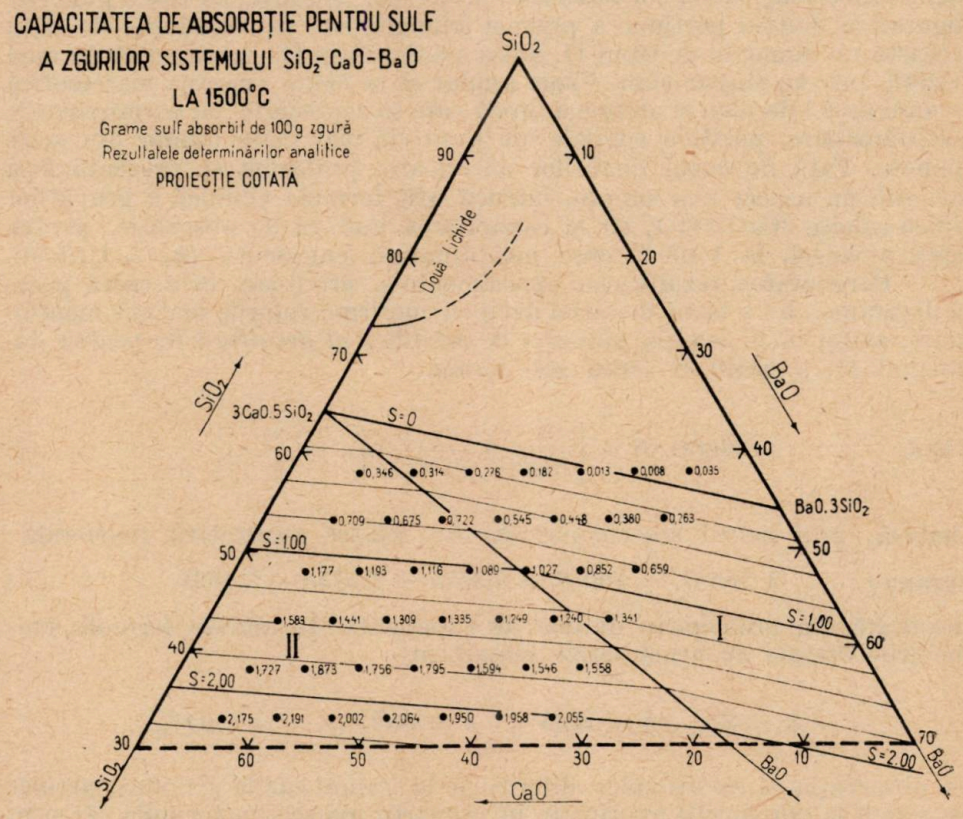


Fig. 1. — Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor SiO_2—CaO—BaO, la 1 500°C.

sistematica modului în care s-au ales compozițiile zgurilor sintetice experimentale, s-a urmărit realizarea unui mijloc simplu și practic pentru depistarea cel puțin a erorilor mai grosolane.

5. *Prezentarea rezultatelor experimentale pentru domeniul II.* Modul adoptat pentru prezentarea rezultatelor de analiză corespunde unei reprezentări, a diferitelor zguri, prin niște puncte, în interiorul unei prisme drepte, în care conținuturile în sulf ar fi indicate, la o scară convenabilă, pe verticale. Sistemul de coordonate folosit permit, în același timp, și o reprezentare a rezultatelor experimentale sub forma proiecției cotate

din figura 1, în care punctele figurative sînt proiectate pe planul de bază al prismei, cu indicarea proporțiilor ponderale (grame) de sulf, asociate —în fice caz în parte—cu cîte 100 grame de substanțe fundamentale ($SiO_2 + CaO + BaO$).

În mod analog cu cele constatate în cursul tuturor lucrărilor precedente din aceiași serie, s-a observat, cu destulă ușurință, că toate punctele figurative dintr-o porțiune a prismei triunghiulare de referință—de data aceasta un domeniu de tipul II, notat pe figură cu II—se situează, în mod vizibil, într-un singur plan. Urma așadar să se caute expresia matematică a unui astfel de plan și anume a unuia care să reprezinte, cu o aproximație satisfăcătoare, pozițiile spațiale ale unui cît mai mare număr din acele puncte. Față de cazul lucrărilor anterioare, problema se prezenta însă aci sub un aspect mai simplu, întrucît atît formula chimică a grupărilor silico-calcice $3CaO.5SiO_2$ cît și capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a calcei, la 1 500°C, erau mai dinainte cunoscute ($k_T = 1/12{,}50$).

Coroborarea rezultatelor experimentale, privitoare la această parte a diagramei, nu a făcut de altfel decît să confirme valorile mai sus menționate, astfel încît ecuația *planului de echilibru al desulfurării*, pentru domeniul II, a putut fi scrisă sub forma

$$\text{(Mol)} \qquad 1\,500°C \quad S = \left[\frac{1}{18{,}67}\,b + \frac{1}{12{,}50}\left(c - \frac{3}{5}\,s\right)\right] \tag{7}$$

dedusă, prin calcul stoechiometric, din relația cantitativă ponderală:

$$\text{(grame)} \qquad 1\,500°C \qquad 100\,S = 5{,}357b + 4{,}575c - 2{,}462s \tag{7'}$$

rezultată din prelucrarea datelor de experiență. În ambele formule, simbolurile literale au următoarele semnificări:

$$S = S\% \quad b = BaO\% \quad s = SiO_2\% \quad c = CaO\%$$

cu observația că ele au valori diferite de la primul caz la al doilea, întrucît se referă la compoziții exprimate în proporții molare, în formula (7) și în în proporții ponderale în formula (7').

6. *Prezentarea rezultatelor experimentale pentru domeniul I.* Relația (7) confirmă, după cum era de prevăzut, faptul că ionii Ba^{2+}, a căror rază (1,43 Å) este mai mare decît a cationilor Ca^{2+} (0,94 Å), sînt mai slabi decît aceștia, astfel încît oxidul de bariu nu poate forma grupări cu silicea decît după angajarea totalității calcei prezente în formarea de grupări $3CaO.5SiO_2$.

Aceasta arată — pe baza unui principiu expus într-una dintre lucrările anterioare [1f] — că dreptele care constituie, în spațiu, intersecțiile perechilor de plane ale desulfurării, corespunzătoare echilibrelor care se stabilesc la diferite temperaturi, se proiectează pe planul de bază al prismei de referință după dreapta $3CaO.5SiO_2 - BaO$.

Față de această situație, tot ce mai rămînea de făcut, pentru a rezolva complet problema, era de a se determina, cu ajutorul a două puncte, de coordonate cunoscute :

(Mol)

SiO_2	= 0	SiO_2	= 62,50
CaO	= 0	CaO	= 37,50
BaO	= 100	BaO	= 0
S	= 18,67	S	= 0

o ecuație de gradul I, în coordonate triliniare, care să poată fi satisfăcută, în condiții mulțumitoare, de valorile numerice, indicate de analizele chimice, pentru toate punctele figurative din domeniul I, al sistemului de reprezentare grafică din figura 1.

În felul acesta, s-a putut stabili că ecuația *planului de echilibru al desulfurării*, la 1 500°C, corespunzător domeniului I al sistemului considerat, este :

(Mol) $$1\,500°C \quad S = \frac{1}{18,67}\left[b - \frac{1}{3}\left(s - \frac{5}{3}\,c\right)\right], \qquad (8)$$

care este, în același timp, și relația cantitativă a desulfurării, la acea temperatură, prin efectul zgurilor considerate.

Planul în chestiune taie latura SiO_2—BaO, a triunghiului de bază al prismei de referință, într-un punct, ale cărui coordonate rezultă din ecuația (8), scriind :

(Mol) $$S = 0 \quad c = 0 \quad s = 3\,b$$

ceea ce arată că, compoziția chimică a grupărilor ionice stabile, pe care le formează ionii Ba^{2+} și SiO_4^{4-}, în prezența sulfului, este $BaO.3SiO_2$.

În proporții ponderale, această formulă corespunde aproape exact la 46 % BaO, în greutate, ceea ce nu diferă decît cu 1% de proporția de 47 % BaO, indicată de P. Eskola [4], pentru conținutul în BaO al *eutecticului principal* al sistemului SiO_2 — BaO.

Autorul ține să sublinieze aci faptul că întregul raționament expus în cuprinsul prezentului paragraf și al celui ce-l precede este, de fapt, posterior stabilirii relațiilor cantitative (7) și (8). Cu alte cuvinte, dintre numeroasele ecuații, foarte puțin diferite între ele, care s-ar fi putut scrie pentru planele de echilibru ale desulfurării — toate în limita erorilor experimentale — au fost alese într-adins cele care satisfăceau condiția ca cele două plane să intersecteze muchea BaO—S, a prismei de referință, într-unul și același punct.

7. *Semnificația fizico-chimică a formulelor matematice.* Față de cele arătate pînă aci, interpretarea fenomenelor fizice, din care rezultă relațiile cantitative (7) și (8), este cît se poate de limpede : topiturile sistemului binar SiO_2—BaO, care conțin mai mult de 46 % BaO, sînt alcătuite din grupări de ioni SiO_4^{4-} și Ba^{2+} — adică, mai corect, din anioni O^{2-} și din cationi Si^{4+} și Ba^{2+} — formînd blocuri cu structură reticulară, care

corespund unui grad de ordonare, deocamdată nu îndeajuns de aparent, dar desigur foarte restrîns, adică de o ordine foarte apropiată.

Ionii S^{2-}, cuprinși într-o baie de fontă, care ar fi topită împreună cu asemenea zguri binare, de diferite compoziții, sînt atrași de surplusul de sarcini pozitive, rămase disponibile într-un asemenea bloc, după compensarea tuturor sarcinilor negative, datorite anionilor SiO_4^{4-}, respectiv O^{2-},

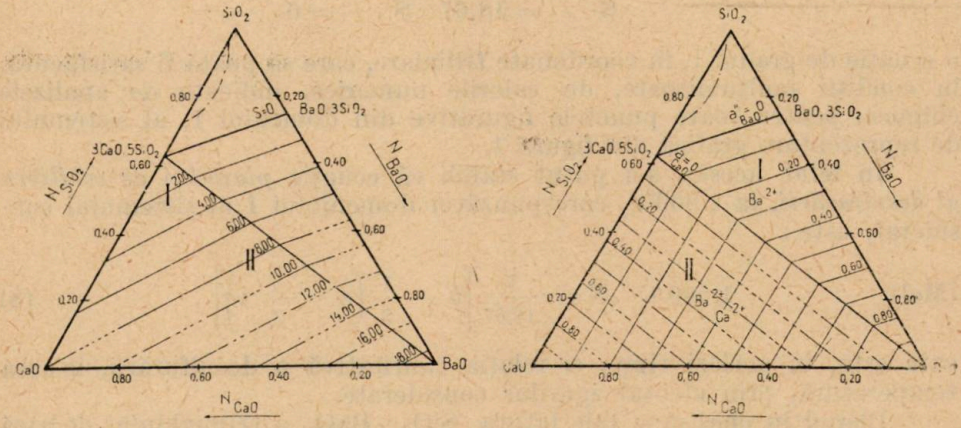


Fig. 2. — Reactivitățile desulfurante ale CaO și BaO în sistemul $SiO_2-CaO-BaO$.
a) Proporțiile sulfului absorbit la 1 500°C *b*) Reactivitățile oxizilor CaO și BaO

compensare care corespunde unei proporții de trei ioni Si^{4+} de fiece ion Ba^{2+}, cu alte cuvinte celei date de formula $BaO.3SiO_2$.

Indicațiile de ordin experimental, de pînă acum, nu permit a se preciza dacă ionii Ba^{2+} ,care se leagă în acest mod cu ionii S^{2-} — într-o proporție de 18,66 Ba^{2+} pentru $1S^{2-}$, la 1 500°C — rămîn mai departe atașați — prin efectele de polarizare, care-i legau mai înainte — de porțiunile mai stabile ale blocurilor ionice menționate mai sus, porțiuni care corespund formulei chimice $BaO.3SiO_2$ și care formează grupări ionice inactive, stabile față de acțiunea sulfului.

Față de această situație, ionii Ca^{2+}, care s-ar introduce într-o asemenea zgură — și care sînt mai puternici decît ionii Ba^{2+}, din punctul de vedere al forțelor de atracție pentru oxigen — n-ar face la început decît să se substituie acestora, în grupările inactive, după o reacție care poate fi scrisă :

$$5(BaO.3SiO_2) + 9CaO = 3(3CaO.5SiO_2) + 5BaO$$

Înainte de dislocarea completă a oxidului de bariu, din grupările lui cu silicea, zgurile respective — aparținînd, cu toatele, domeniului I, al diagramei din figurile 1 și 2 — nu au, ca ioni disponibili pentru desulfurare, decît numai pe cei de bariu. Dimpotrivă, adausele de calce, îndeajuns de mari pentru a provoca trecerea punctelor figurative în domeniul II al diagramei, fac ca zgurile respective să nu mai conțină, ca grupări stabile,

decît numai pe cele care corespund formulei $3CaO.5SiO_2$ și cărora le sînt atașați, probabil prin efecte de polarizare, cationi de ambele specii, adică atît Ba^{2+} cît și Ca^{2+}, și unii și ceilalți disponibili pentru desulfurare, adică dotați cu *reactivitate*. Proporțiile acestora sînt indicate în diagrama schematică din figura 2.

8. *Capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a oxidului de bariu.* Formula (8) arată că, la 1 500°C, sînt necesari 18,66 moli BaO pentru a angaja un singur mol S, în grupările sulfuroase, pe a căror formare se bazează desulfurarea. Urmează deci că, la acea temperatură, capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a oxidului de bariu (1/18,67) este de numai două treimi dintr-a calcei (1/12,50).

După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară, din aceiași serie [1h], capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a calcei depinde de temperatură (°K), în modul exprimat prin ecuația logaritmică (5). Autorul nu a avut încă prilejul de a putea determina valorile capacității unitare a oxidului de bariu și la alte temperaturi decît cea de 1 500°C, astfel încît nu dispune de date care să permită stabilirea unei ecuații de același fel și pentru variația acesteia în funcție de temperatură. Totuși, admițînd ca temperatură de topire a oxidului de bariu, cifra de 1 923°C = 2 196°K, adoptată astăzi în mod curent, și ținînd seama de valoarea (1/18,67) a acestei capacități, la 1 500°C, se poate anticipa că ecuația în chestiune nu va diferi prea mult de :

$$\text{(Mol)} \qquad \log_e (1 + k_b) = \log_e \left(1 + \frac{b}{S}\right) = 7{,}753 \frac{2196 - T}{T} \qquad (9)$$

Este totuși demn de subliniat faptul că valabilitatea formulei (9) își găsește întrucîtva o confirmare în rezultatele practice obținute, de către Ch. G. Thibaut și J. Astier, cu ocazia tratării, într-un furnal înalt, a unor minereuri de fier cu gangă baritică. În adevăr, autorii citați indică [5] analizele zgurilor rezultate din funcționarea unuia și aceluiași furnal înalt — în una și aceiași perioadă scurtă de lucru — cu și fără adause de minereuri baritice. Aplicînd relațiile (4) și (5) analizelor zgurilor fără bariu, rezultă că furnalul în chestiune ar fi lucrat la o temperatură de 1 580°C. Or, pentru această temperatură, ecuația logaritmică (9) dă, pentru k_b valoarea 1/2,113, care este în foarte bună concordanță cu rezultatele date de aplicarea relației cantitative (10), în cazul zgurilor baritice.

Pe de altă parte, merită a fi menționat și faptul că, pentru o temperatură nu prea diferită de 1 700°C — adică forțînd puțin lucrurile — ecuația logaritmică (9) dă $k_b = 1$, ceea ce arată că, la acea temperatură, capacitatea de absorbție, pentru sulf, a oxidului de bariu este de un anion S^{2-} pentru un cation Ba^{2+}. Acest rezultat reprezintă, cu aproximație ușor explicabilă, o confirmare a părerilor profesorului B. Osann [6], care — încă de prin 1910 — exprima convingerea că sulfatul de bariu ar trece în zgură ca atare, sau poate în stare de BaS.

9. *Concluzii.* După cum se poate foarte uşor constata, rezultatele experienţelor relatate în prezenta expunere confirmă, nu numai pe cele anterioare, din aceiaşi serie, dar chiar şi prevederile, cari s-au putut deduce din ele, cu privire la influenţa adauselor de oxid de bariu asupra puterii desulfurante a zgurilor de furnal înalt.

Astfel, se constată — între altele — că ionul Ba^{2+} este şi el capabil, ca şi ionul Ca^{2+}, să se asocieze, în zgurile lichide, cu ionii Si^{4+} şi O^{2-}, pentru a forma grupări lipsite de reactivitate, din punctul de vedere al desulfurării, grupări care au o compoziţie stabilă şi bine definită. Ca şi în cazul asociaţiilor ionice similare, formate împreună cu silicea, de către celelalte elemente din coloana a II-a a clasificării periodice, compoziţia acestor grupări coincide cu aceea a eutecticului principal al sistemului din care fac parte, în cazul de faţă SiO_2—BaO.

Ceva mai mult, din punctul de vedere al capacităţii sale de asociere cu ionii SiO_4^{4-} — respectiv O^{2-} — cationul Ba^{2+} se comportă aşa cum era de prevăzut, adică este dislocat de către cationii mai mici decît el — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} — dar ale căror „forţe de atracţie pentru oxigen" sînt mai mari decît a sa.

Din punct de vedere practic, avînd în vedere faptul că zgurile furnalelor înalte industriale conţin întotdeauna diverşi alţi oxizi, mai reactivi decît cel de bariu — şi în special oxid de calciu — în proporţii suficiente pentru a angaja întreaga cantitate de silice prezentă, urmează că acest din urmă oxid va fi întotdeauna — şi în totalitatea lui — disponibil pentru desulfurare. Prin urmare, relaţia generală a desulfurării — valabilă pentru zgurile curente ale tuturor furnalelor înalte industriale — se poate completa cu un termen privitor la oxidul de bariu, astfel încît urmează să fie scrisă

$$\text{(Mol)} \qquad S = k_b \cdot b + k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right] \qquad (10)$$

m, f şi n reprezentînd conţinuturile în MgO, FeO şi MnO.

Pentru cazul particular al temperaturii de 1 500°C — şi trecînd la compoziţiile exprimate în procente ponderale — aceiaşi ecuaţie se scrie :

$$100\,S = 5{,}357\,b + 4{,}575\,[c - 0{,}560\,(s - 1{,}863\,m - 2{,}230 f - 2{,}824\,n)] \qquad (11)$$

(kilograme) 1 500°C

Cît despre variaţia, în funcţie de temperatură, a capacităţii unitare de absorbţie pentru sulf a oxidului de bariu, k_b, pare verosimil, pe baza celor deja arătate, ca ea să fie cea dată de ecuaţia logaritmică (9).

Laboratorul de metalurgie.
Institutul politehnic, Bucureşti

Centrul de cercetări metalurgice
al Academiei R.P.R.

ОБЕССЕРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

VII. АБСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЛЯ СЕРЫ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ SiO_2—CaO—BaO В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 1500° С

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Проведенные автором предыдущие исследования [1] относительно обессеривающей способности доменных шлаков показали, что максимальное количество серы, абсорбируемое жидким шлаком комплексного состава при достижении термодинамического равновесия, когда этот шлак подвергается плавлению в соприкосновении с ванной достаточно сернистого чугуна, может быть рассчитано по следующему количественному соотношению.

$$(\text{Моль})\ S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4}\, m - \frac{8}{3}\, f - \frac{10}{3}\, n \right) \right], \qquad (4)$$

где S, c, s, m, f, n — молярные доли содержания S, CaO, SiO_2, MgO, FeO, MnO в этих шлаках.

В этом выражении член, заключенный в квадратные скобки, представляет собой термодинамическую концентрацию извести в данном шлаке, то есть он представляет собой разность между суммарным содержанием извести и той частью CaO, которая связана в виде неактивных группировок $3CaO \cdot 5SiO$, устойчивых по отношению к сере.

Фактор k_T является математическим выражением того, что было названо автором «удельной абсорбционной способностью для серы» извести. Во всех доменных печах, работающих по нормальному режиму, известь — единственное вещество, дающее катионы, способные к обессериванию. Зависимость, выражающая изменение коэффициента k_T, может быть представлена в виде следующего логарифмического уравнения:

$$(\text{Моль})\ \log_e (1 + k_T) = \log_e \left(1 + \frac{c}{S} \right) = 4{,}30\, \frac{2\,843 - T}{T}\,. \qquad (5)$$

Цель представленных и проанализированных в настоящей статье работ — расширение области применения количественного соотношения (4) введением члена, выражающего действие катиона Ba^{2+}, который в отличие от всех изученных до сих пор катионов больших размеров, но более слабый, чем катион Ca^{2+} (последний, единственно способный играть роль в процессе обессеривания во всех комплексных шлаках обычных составов).

Полученные результаты подтверждают не только результаты предыдущих работ, но и заранее сформулированное предположение о влиянии добавок окиси бария на обессеривающую способность доменных шлаков.

Таким образом, констатировалось, что ион Ba^{2+}, также как ион Ca^{2+}, способен соединиться с ионами Si^{4+} и O^{2-}, присутствующими в жидких шлаках, давая постоянного и точно определенного состава группировки $BaO \cdot 3SiO_2$, устойчивые по отношению к сере. Также как и в случае подобных ионных группировок, образованных кремнеземом с катионами всех остальных элементов II ряда таблицы Менделеева, состав этих группировок соответствует составу главной эвтектики системы, к которой они принадлежат (в данном случае системы SiO_2 — — BaO).

Более того, с точки зрения реакционной способности с ионами SiO_4^{4-} и соответственно O^{2-}, катион Ba^{2+} ведет себя так, как было предвидено, то есть он вытесняется ионами, имеющими меньшие ионные радиусы (Mg^{2+},Fe^{2+},Mn^{2+},Ca^{2+}), но обладающими большим «сродством к кислороду», чем вышеуказанный катион.

С практической точки зрения, учитывая, что шлаки промышленных доменных печей содержат всегда более реакционноспособные, чем BaO окислы (особенно известь), в достаточном количестве для связывания всего присутствующего кремнезема, можно заключить, что эта окись будет всегда и полностью в состоянии реакционной способности по отношению к сере. Следовательно, общее выражение обессеривания, которое является справедливым для обычных шлаков всех промышленных доменных печей, может быть дополнено членом, касающимся окиси бария, так что в конечном счете оно может быть написано в виде:

$$(\text{Моль})\ S = k_b \cdot b + k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right]. \quad (10)$$

Для частного случая температуры в 1500° С, выражая состав в весовых процентах, это же уравнение можно представить в виде:

$$100S = 5{,}357\, b + 4{,}575\, [c - 0{,}560\, (s - 1{,}863\, m - 2{,}230\, f - 2{,}824\, n] \quad (11)$$

(кг) 1500 °C.

На основании вышеуказанного можно считать, что удельная абсорбционная способность окиси бария для серы k_b будет изменяться в зависимости от температуры по логарифмическому уравнению (9).

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Абсорбционная способность для серы доменных шлаков системы SiO_2—CaO—BaO при 1500°.

Рис. 2. — Обессеривающая реакционная способность CaO и BaO в системе SiO_2—CaO—BaO. *a* — пропорции поглощенной серы при 1500°; *b* — реакционная способность окислов CaO и BaO.

POUVOIR DÉSULFURANT DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU

VII. CAPACITÉ D'ABSORPTION POUR LE SOUFRE DES LAITIERS DU SYSTÈME SiO_2—CaO—BaO À L'ÉTAT LIQUIDE, À 1 500 °C

(RÉSUMÉ)

Les recherches antérieures de l'auteur [1], sur le pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau, ont montré que la proportion maximum de soufre qu'un laitier liquide, de composition complexe, peut absorber, en désulfurant — en conditions d'équilibre — un bain de fonte en contact, est déterminée par la relation quantitative :

$$\text{(Moles)} \qquad S = k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right] \qquad (4)$$

où S, c, s, m, f et n représentent les fractions molaires des teneurs du dit laitier en S, CaO, SiO_2, MgO, FeO et MnO.

Dans cette expression, le facteur entre crochets représente la concentration thermodynamique de la chaux désulfurante, dans le laitier considéré, c'est-à-dire la différence entre la chaux totale et celle qui est engagée dans la formation de groupements $3CaO.5SiO_2$, capables de résister à l'action exercée par le soufre.

D'autre part, le facteur k_T représente ce que l'auteur a dénommé « la capacité unitaire d'absorption pour le soufre » de la chaux, cette dernière étant la seule substance qui donne des cations disponibles pour la désulfuration, dans tous les laitiers des hauts fourneaux industriels fonctionnant en régime normal. Le coefficient k_T dépend de la température absolue, d'une manière qui peut être exprimée par l'équation logarithmique :

$$\text{(Moles)} \qquad \text{Log}_e (1 + k_T) = \text{Log}_e \left(1 + \frac{c}{S} \right) = 4,30 \frac{2873 - T}{T} \qquad (5)$$

Le but des présentes recherches a été d'élargir la validité de la relation quantitative (4), par l'introduction d'un terme relatif au cation Ba^{2+} qui — à l'encontre de tous ceux qui ont été étudiés jusqu'ici — est plus grand et moins fort que le cation Ca^{2+}, ce dernier étant le seul à jouer un rôle actif dans la désulfuration, dans tous les laitiers complexes, de compositions courantes.

Les résultats obtenus confirment, non seulement ceux de toutes les recherches antérieurs de la même série, mais aussi les prévisions, qu'on a pu en déduire, au sujet de l'influence des additions d'oxyde de baryum sur le pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau.

C'est ainsi, par exemple, qu'on constate — entre autres — que le cation Ba^{2+} est capable lui aussi de s'associer, dans les laitiers liquides, avec les ions Si^{4+} et O^{2-}, pour former des groupements, de composition fixe et bien déterminée — $BaO.3SiO_2$ — et qui sont capables de résister à l'action exercée par le soufre. Comme dans toutes les associations du même genre — formées avec la silice (SiO_4^{4-}), par les cations des autres

éléments de la deuxième colonne du tableu périodique — la composition des groupements en question est identique à celle de l'eutectique principal du système binaire auquel ils appartiennent, en l'occurrence, le système SiO_2 — BaO.

De plus, du point de vue de sa capacité de s'associer aux anions SiO_4^{4-} — respectivement aux anions O^{2-} — le comportement du cation Ba^{2+} est exactement celui qui était à prévoir et, notamment, il est déplacé par tous les cations — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} — plus petits que lui et dont la force d'attraction d'oxygène est plus grande que la sienne.

Au point de vue pratique, du fait que les laitiers des hauts fourneaux industriles tiennent toujours divers autres oxydes, plus réactifs que celui du baryum — et plus spécialement de l'oxyde de calcium — dans des proportions suffisantes pour engager la totalité de la silice présente, il résulte que l'oxyde de baryum est toujours — et dans sa totalité — disponible pour la désulfuration. Par conséquent, la relation générale de la désulfuration (4) — valable pour les laitiers courants des hauts fourneaux industriels — peut être complétée par un terme relatif à l'action désulfurante de l'oxyde de baryum, de sorte qu'on peut l'ecrire sous la forme élargie :

$$\text{(Moles)} \qquad S = k_b \cdot b + k_T \left[c - \frac{3}{5} \left(s - \frac{5}{4} m - \frac{8}{3} f - \frac{10}{3} n \right) \right] \qquad (10)$$

En particulier, pour 1 500°C, et en passant aux compositions pondérales, cette relation prend la forme :

$$100S = 5{,}357\ b + 4{,}575\ [c - 0{,}560\,(s - 1{,}863m - 2{,}230f - 2{,}824n)] \qquad (11)$$

$$\text{(Kgs)} \qquad 1\,500°C$$

Quant à la variation, en fonction de la température (°K), de la capacité unitaire d'absorption, pour le soufre, de l'oxyde de baryum — k_b — elle doit être analogue à celle de la capacité unitaire de la chaux, et paraît être donnée par l'équation logarithmique :

$$\mathrm{Log}_e\,(1 + k_b) = \mathrm{Log}_e \left(1 + \frac{b}{S} \right) = 7{,}753\,\frac{2196 - T}{T} \qquad (9)$$

Cette dernière équation est satisfaite par les valeurs numériques des résultats industriels, obtenus au cours des expériences de Ch. G. Thibaut et J. Astier [5]. Elle donne, en même temps, des valeurs compatibles, dans une certaine mesure, avec les vues du professeur B. Osann [6] au sujet du comportement de la barytine dans les lits de fusion des hauts fourneaux.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2—CaO—BaO, à 1 500°C.

Fig. 2. — Réactivités désulfurantes des CaO et BaO du système SiO_2 — CaO—BaO *a*) Proportions de soufre absorbé à 1 500°C. *b*) Réactivités des oxydes CaO et BaO.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

[1] — Traian Tr. Negrescu, *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt.*

[1 a] — I. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-albuminoase, la 1 500°C.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, 1951 t. III, nr. 2—4, p. 385.

[1 b] — II. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-magneziene, la 1 500°C.* Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, 1952, t. IV, nr. 3—4, p. 271.

[1 c] — III. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* $SiO_2—Al_2O_3—CaO$, *în stare lichidă, la 1 460°C şi 1 550°C.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1956, t. I, nr. 1, p. 49.

[1 d] — IV. *Influența adauselor de MgO asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului* $SiO_2—CaO—Al_2O_3$, *în stare lichidă, la 1 525°C şi 1 575°C.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1956, t. I, nr. 2, p. 283.

[1 e] — V. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* $SiO_2—CaO—FeO$, *în stare lichidă, la 1 500°C.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1957, t. II, nr. 1—2, p. 37.

[1 f] — VI. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* $SiO_2—CaO—MnO$ *în stare lichidă, la 1 425°C.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1957, t. II, nr. 3, p. 265—288.

[1 g] — Traian Negrescu, *Relații cantitative corespunzătoare echilibrului zgurilor lichide din creuzetele furnalelor înalte* (limba rusă). *Conferința asupra tehnicii experimentale şi a metodelor de cercetare la temperaturi înalte.* Moscova (sub tipar).

[1 h] — Traian Negrescu, *Capacité d'absorbtion pour le soufre et constitution à l'état liquide, des laitiers de haut fourneau.* Rev. (Roum.) de Métallurgie, 1957, t. 2, nr. 1, p. 1.

[2 a] — Traian Négresco et W. J. Crook, *Sur les relations d'équilibre des oxydes du fer, dans les scories des fours d'affinage.* C. R. de l'Académie des Sciences, Paris, 1936, nr. 202, p. 2154.

[2 b] — Tr. Négresco et W. J. Crook, *Sur la constitution du système* $SiO_2—FeO—Fe_2O_3—CaO—(MgO)$. Bull. Acad. Roumaine, 1936, nr. 18, p. 69.

[2 c] — Welton J. Crook, *Recherches expérimentales sur la constitution minéralogique et sur l'action chimique des scories de l'élaboration de l'acier.* Teză de doctorat la Şcoala Politehnică din Bucureşti, 1936; J. Iron. and Steel Inst., 1938, t. 137, nr. 1, p. 318; Ceramic Abstracts, 1939, t. 18, nr. 3, p. 86.

— Traian Negrescu şi Maria Bolgiu, *Puterea oxidantă a zgurilor elaborării oțelurilor.*

[2 d] — I. *Relațiuni de echilibru, în zgurile sistemului* $SiO_2—MgO—FeO—Fe_2O_3$, *în stare lichidă, la 1 600°C, în absența fierului metalic.* Rev. Univ. „C. I. Parhon" şi a Inst. politehnic, Bucureşti, 1953, t. 2, p. 87.

[2 e] — II. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului* $SiO_2—CaO—MgO—Fe_2O_3$, *în stare lichidă, la 1 650°C, în absența fierului metalic.* Rev. Univ. „C. I. Parhon" şi a Inst. politehnic, Bucureşti, 1954, t. 3, p. 177.

[2 f] — III. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului* $SiO_2—CaO—MgO—FeO—Fe_2O_3$, *topite în creuzete deschise la 1 550°C şi la 1 650°C, în absența fierului metalic.* Bul. Inst. politehnic, Bucureşti, 1956, t. 18, t. 19, 1957, p. 1—30.

[3] — A. Dietzel, *Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen*, etc. Z. f. Elektrochemie, 1942, t. 48, p. 9.

[4] — P. Eskola, *The Silicates of Strontium and Baryum.* Am. J. Sci, 1922, t. 24, p. 331.

[5] — Ch. Thibaut et J. Astier, *Essais de désulfuration et passage au haut fourneau de minerai barytique de Khenifra.* Publications de l'IRSID, 1954, serie A, nr. 83, p. 26.

[6] — Bernhard Osann, *Lehrbuch der Eisenhüttenkunde*, Leipzig, 1923, t. I, p. 738.

STUDIU ASUPRA CUZINEȚILOR DIN FIER POROS CU PROPRIETĂȚI DE REZISTENȚĂ LA UZURĂ ÎMBUNĂTĂȚITE

DE

G. DAN, O. ȘTEFAN și A. PROTOPOPESCU

Fierul curat nu constituie un material cu bune proprietăți de rezistență la uzură; este prea moale și tenace așa încît porțiuni de material care se deformează nu rămîn repartizate uniform pe suprafața de alunecare, ci produc aglomerări care conduc ușor la gripări.

Faptul că s-a încercat utilizarea materialelor feroase — obținute prin metodele clasice metalurgice — în aplicații care cer rezistență la uzură, cum sînt de exemplu cuzineții, se datorește pe de o parte prețului scăzut și pe de alta faptului că se pot obține în materiale feroase unii constituenți — ca de exemplu grafitul — care pot corecta în mod substanțial comportarea nefavorabilă la uzură a feritei singure.

Obținerea materialelor metalice prin metodele metalurgiei pulberilor conduce inevitabil la producerea unei anumite porozități. Porozitatea aceasta, care este funcție de mărimea, granulația și forma pulberii inițiale, de lianți, de condițiile de presare și sinterizare, este caracterizată în general printr-o repartiție uniformă și prin existența unor legături capilare între pori.

Dezvoltarea corpurilor metalice de porozitate controlată a condus la aplicarea lor în construcția cuzineților, constituind astfel una din cele mai importante aplicații ale metalurgiei pulberilor.

Obținerea unei porozități controlate permite — în urma impregnării cu ulei — asigurarea unei ungeri continui, reglată chiar de funcționarea cuzinetului. Procesul de autoungere permite formarea unui strat de ulei continuu între ax și cuzinet, în timpul funcționării, prin expulzarea uleiului devenit mai fluid din cauza încălzirii, din porii care se îngustează datorită dilatării materialului. Grosimea stratului de ulei se reglează automat în funcție de viteză și temperatură, uleiul, la încetinirea sau întreruperea

mișcării, fiind reabsorbit în pori prin capilaritate. Totuși, un film subțire de ulei rămîne reținut pe suprafața cuzinetului datorită tensiunilor superficiale, evitîndu-se astfel în permanență contactul metal pe metal.

Suprafața utilă a unui cuzinet poros, fiind mai mică decît aceea a unui cuzinet masiv sarcinile admisibile vor trebui să fie mai mici.

Utilizarea unor cuzineți produși prin sinterizarea unor pulberi de fier va fi deci posibilă în aplicații în care ungerea este inaccesibilă, mișcările neregulate sau alternative, dar vitezele și sarcinile admisibile sînt mici.

Pentru abordarea problemei cuzineților porоși pe bază de fier s-a utilizat ca materie primă pulbere de fier electrolitic și prin încercări s-au stabilit condițiile de lucru pentru obținerea unor produse — fier curat poros — cu caracteristice fizico-mecanice comparabile cu datele din literatură [1].

Întrucît prețul de cost al acestor cuzineți este destul de ridicat prin întrebuințarea unei materii prime scumpe, s-a încercat înlocuirea pulberii de fier electrolitic cu pulbere de fier obținută prin reducerea foițelor de arsură de la laminare, măcinate.

De asemenea, performanțele ce se pot pretinde materialelor elaborate de noi [2] pot fi îmbunătățite prin introducerea altor constituenți pe lîngă ferită sau în locul ei.

Pentru satisfacerea celor două premise, a unui preț de cost scăzut și a unor proprietăți de rezistență la uzură îmbunătățite, în lucrarea de față s-au studiat posibilitățile de întrebuințare a pulberii obținute prin reducerea oxizilor de fier, comparativ cu pulberea electrolitică, pentru elaborarea unor produse poroase pe bază de fier, în care să se introducă prin difuziune substanțe capabile să îmbunătățească proprietățile de utilizare.

În acest din urmă scop s-au încercat două alternative :

a) S-a utilizat ca atmosferă de sinterizare gazul metan.

În ceea ce privește prețul de cost, sinterizarea în gaz metan este mult mai eftină și mai ușor de realizat decît sinterizarea în hidrogen.

Evident că gazul metan va produce și o carburare a produsului sinterizat; această îmbogățire în carbon se va manifesta pe o adîncime mult mai mare decît în cazul cementărilor obișnuite, în cazul de față materialele prezentînd pori și legături între pori. Carbonul introdus, într-o anumită concentrație, sub formă cementitică și adus eventual sub formă de grafit va influența în mod favorabil proprietățile de funcționare ale cuzineților.

Este cunoscut din literatură faptul că pentru rezolvarea unui număr mare de probleme în care frecarea și rezistența la uzură intră în joc s-a recurs adesea la fonte.

Proprietățile de frecare și rezistență la uzură a fontelor cenușii sînt bine cunoscute și se datoresc filamentelor de grafit care creează la scară micrografică canale de ungere favorabile. Grafitul singur asigură proprietăți de frecare avantajoase și atunci cînd se întinde pe suprafețe creează un film autolubrefiant la care uleiul aderă foarte bine. Acest film, are o

ERATĂ

Pag.	rîndul	în loc de:	se va citi:
467	30	... o sulfinizare în hidrogen sulfurat.	... cementare cu sulf.
494	25	... $\frac{D}{S} \int \varphi = f\left(\frac{D}{S}\right)$	... $\frac{D}{S} \quad \varphi = f\left(\frac{D}{S}\right)$
558	1	... Utilizarea forţelor ...	... Utilizarea foiţelor ...
558	13	... de miterizare ...	... de sinterizare ...

Studii şi cercetări de metalurgie nr. 4/1957.—c 2415

grosime de ordinul 1 μ și tinde să elimine gripajul [3]. Totuși eficacitatea sa este de moment și este necesară să se asigure ungerea.

Asupra formei celei mai favorabile ale grafitului opiniile sînt împărțite.

În ceea ce privește materialele cu bază de fier sinterizate, literatura de specialitate recomandă o serie de pseudoaliaje în care se asociază pulberii de fier, grafit în proporții de 2 — 4%, rezultînd produse de fier grafitat, ca de exemplu *voizitul* [4], care se comportă bine la uzură asociind într-un singur material avantajele grafitului și ale autoungerii datorită porozității.

În materialele de tip *voizit*, forma grafitului este de aglomerări, distribuite în unele porozități ale materialului, iar masa de bază este în general feritică.

În cazul sinterizării în gaz metan se vor obține produse carburate, cu carbonul sub formă de cementită care eventual poate fi transformată în grafit, masa de bază fiind perlitică, deoarece, într-o anumită regiune, numai, după depășirea unui grad de saturație în carbon corespunzător perlitei, se va putea separa carbon sub formă de cementită sau grafit. Rezultă în acest fel *fier poros grafitat* fără a introduce grafit.

În ceea ce privește forma grafitului, carburarea producîndu-se într-o masă de fier care prezintă crăpături capilare este probabil ca depunerile de grafit să urmeze forma porilor.

Este de presupus deci că se vor putea obține materiale care vor avea o structură perlitică cu grafit în formă de filamente și cu o anumită porozitate corespunzătoare unui produs sinterizat, deci în acest fel se pot asocia proprietățile de rezistență bună la uzură ale unei fonte perlitice cu grafit în filamente cu autoungerea datorită porozității, caracteristică unui material sinterizat.

b) S-a asociat la sfîrșitul perioadei de sinterizare în hidrogen, eventual în azot, o sulfinizare în hidrogen sulfurat.

În literatură se dă deosebită atenție metodei lui F. V. Lenel [5] care a găsit că se pot obține cuzineți duri și rezistenți la uzură din fier poros sau fier grafitat poros, printr-un tratament în vapori de apă la 580°C. În acest fel pereții porilor sînt oxidați, introducîndu-se 2—12% oxigen.

Pe de altă parte este bine cunoscut faptul că se pot face diverse tratamente care îmbunătățesc apreciabil proprietățile de frecare prin tratamente de cementare cu sulf.

Cementarea cu sulf în fază gazoasă este modul cel mai simplu de a aplica un astfel de tratament în cazul unor materiale fabricate prin sinterizare, un astfel de tratament îl constituie o cementare cu sulf în fază gazoasă. Către sfîrșitul perioadei de răcire după sinterizare, la o temperatură și durată convenabil aleasă, prin trecere de hidrogen sulfurat se va forma probabil o cantitate de sulfură distribuită tot în jurul porilor.

Este foarte probabil că dacă proprietățile de rezistență la uzură sînt îmbunătățite prin prezența unei cantități apreciabile de oxizi așa cum rezultă din metoda lui F. V. Lenel, ele vor fi superioare atunci cînd în locul oxizilor apar sulfuri; pe de altă parte din punct de vedere eco-

nomic operația de cementare cu sulf este mai avantajoasă întrucît se utilizează temperaturi mai joase, și nu necesită o instalație specială, putînd fi efectuată direct în instalația de sinterizare.

1. PULBERE DE FIER DIN FOIȚE DE ARSURĂ REDUSE

Așa cum s-a arătat mai sus s-a încercat din considerente economice utilizarea pulberii produse prin reducerea de oxizi. Oxizii de fier întrebuințați au fost foițe de arsură, deșeuri rezultate de la laminarea oțelurilor obișnuite (nealiate), cu greutatea specifică de 2,78 g/cm^3.

Acest material fragil se poate măcina ușor în moara cu bile și sorta la dimensiunile cerute de tehnologia de fabricație a cuzineților.

În figura 1 se poate observa aspectul caracteristic de bulgări sparți al materialului măcinat.

Acest aspect este complet diferit de aspectul acicular dendritic și ramificat al pulberii electrolitice măcinate.

Pentru reducerea oxizilor s-a încercat din motive economice în primul loc, gazul metan. Operațiile au fost efectuate într-o retortă de dimensiuni 50 × 120 × 400 mm din oțel inoxidabil. Gazul era introdus la unul din capete și era eliminat la capătul opus, retorta fiind introdusă într-un cuptor cu mufă încălzit cu rezistențe de silit, iar pulberea de oxizi așezată în strat subțire, circa 3 mm, pe fundul cutiei.

Gazul metan la temperaturi ridicate se descompune. Reacția principală de descompunere în carbon și hidrogen este endotermică și începe pe la 700—800°C, atingînd o proporție de 98% descompunere la 1 200°C.

Încercările au fost efectuate la temperatura de 850°, cu durata pînă la 6 ore.

Deși temperatura este relativ scăzută în intervalul de descompunere indicat mai sus, pulberea supusă reducerii a rezultat amestecată cu negru de fum, iar reducerea controlată microscopic — s-a produs numai pentru pulberea de la suprafață și chiar și aici în foarte mică măsură (circa 10% în volum).

În aceste condiții s-a părăsit pentru moment, reducerea în gaz metan și s-au făcut încercări de reducere în hidrogen.

Operațiile de reducere în hidrogen au fost efectuate într-o țeavă de oțel — diametrul interior 27 mm — încălzită într-un cuptor tubular cu silit și reglaj automat de temperaturi.

Condițiile de reducere stabilite pentru pulberea de fier electrolitic și anume, 780°C timp de 6 ore [1] aplicate în cazul pulberii de oxizi au condus la o reducere care controlată microscopic reprezintă pentru pulberea cu granulație <0,06 mm circa 20% în volume.

S-au efectuat operații de reducere la temperaturi și durate mai mari așa cum se poate observa din tabloul nr. 1.

Consumul de hidrogen în cazul unei reduceri cît mai complete făcută după schema indicată la punctul 6 din tabloul nr. 1, este de 0,710 m^3 hidrogen (la temperatura camerei) pentru 1 kg pulbere de oxizi. Mersul reducerii în hidrogen, de la suprafața grăuntelui către interior, poate fi

observat în microfotografia din figura 2, care reprezintă o microsecțiune printr-un grăunte de pulbere parțial redus.

La exterior grăuntele este alcătuit din ferită, poroasă în urma reducerii, iar centrul cenușiu compact este alcătuit din oxizi.

În figura 3 se poate observa aspectul pulberii redusă în condițiile indicate la punctul 6 din tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Operații de reducere în hidrogen*), a foițelor de arsură de la laminare, măcinate

Nr.	Granulație mm	Greutatea aparentă înainte de reducere g/cm³	Temperatura °C	Durata ore	Greutate aparentă după reducere g/cm³	Apreciere microscopică a reducerii % (vol)
1	<0,06	—	900	7	1,81	~90
2	0,3— 0,2	2,56	900	7	2,15	~40
3	0,09—0,06	2,38	900	7	—	~60
4	0,09—0,06	2,38	950	7	1,55	~70
5	0,09—0,06	2,38	950	14	1,62	~85
6	0,09—0,06	2,38	950	20	1,50	<95

*) Debitul de hidrogen a fost în toate cazurile 0,16 l/min.

În condițiile de reducere arătate în tabloul nr. 1, nu s-a produs o sinterizare observabilă nici chiar la 20 ore.

Am arătat [1] că în cazul reducerii pulberii de fier electrolitic se produceau ușor sinterizări, care necesitau o remăcinare și permiteau o resortare a pulberii.

Lucrul acesta este explicabil prin faptul că în cazul fierului electrolitic există numai o peliculă de oxizi subțire la suprafața grăunților și imediat după eliminarea ei se poate produce sinterizare. În cazul grăunților de oxizi, sinterizarea este împiedecată prin eliminare continuă a vaporilor de apă din interiorul grăuntelui în care se produce reducerea.

Pe de altă parte, forma ramificată a pulberii electrolitice este mai susceptibilă de a se sinteriza, chiar ca aglomerat liber de particule, decît forma colțuroasă, dreaptă a pulberii din oxizi.

Pentru efectuarea încercărilor de sinterizare în gaz metan și a cementărilor cu sulf probele din pulberi reduse din oxizi și din pulberi electrolitice, cu un adaos de 1% glicerină, au fost presate la 4 tone/cm².

În tabloul nr. 2 se poate urmări variația greutății specifice a produselor presate din cele două feluri de pulberi de fier de diverse greutăți aparente.

Se poate constata că plecînd de la pulberi reduse cu greutăți aparente foarte apropiate rezultă comprimate mai dense din pulbere electrolitică decît din pulbere de oxizi.

În consecință, pulberea electrolitică mai compresibilă necesită în matriță un spațiu de umplere de aproximativ patru ori mai mare decît dimensiunile piesei, pe cînd pulberea redusă din oxizi, numai de aproximativ trei ori mai mare.

Tabloul nr. 2

Date referitoare la presarea pulberilor din oxizi și electrolitice

Felul pulberii	Greutate aparentă g/cm³	Greutate*) relativă pulbere %	Greutate specifică comprimat (medie) g/cm³	Greutate*) relativă comprimat %	Factor de compresibilitate la 4 t/cm²
Pulbere din oxizi	1,50	19,2	4,75	61,5	3,30
	1,55	20,0	5,00	64,5	3,45
	1,62	20,8	4,50	58,0	2,80
Pulbere electrolitică	1,57	20,3	6,20	80,0	3,95
	1,61	20,8	6,25	80,5	3,90
	1,67	21,5	6,27	80,5	3,80

*) Greutatea relativă a fost calculată față de greutatea specifică a fierului pur, 7,78 g/cm³.

2. SINTERIZAREA ÎN GAZ METAN

Sinterizarea s-a făcut în gaz metan și comparativ în hidrogen pentru probe din pulbere din foiță de arsură redusă și din pulbere electrolitică redusă.

Pulberea din oxizi reduși a fost obținută în condițiile de la punctele 5 și 6 din tabloul nr. 1.

Sinterizarea a fost efectuată în aceleași instalații în care s-au executat operațiile de reducere, adică într-o țeavă de oțel ordinar cu diametrul interior de 27 mm, încălzită într-un cuptor tubular cu silit și reglaj automat de temperatură și într-o retortă de secțiune 50 × 110 mm, din oțel inoxidabil, încălzită într-un cuptor cu mufă, cu silit și reglaj automat. Temperaturile au fost măsurate cu un termocuplu platin-paladiu așezat deasupra probelor, în spațiul de sinterizare.

În tabloul nr. 3 se pot urmări variațiile durității și greutății specifice în funcție de condițiile de sinterizare.

Încercările de sinterizare în hidrogen a pulberii reduse, au arătat că într-o oră la 950°C materialul nu a devenit apreciabil mai compact duritatea fiind foarte scăzută, iar microstructura prezentînd aspectul din figura 4. Regiunile de culoare închisă, reprezintă oxizi nereduși, iar desenul liniilor negre, spații dintre granule de pulbere și pori rezultați în operația de reducere a pulberii, între care nu s-a produs sudura. (Conform cu microstructura din figura 2).

La temperatură mai ridicată — 1050°C — și aceeași durată se poate constata, atît din microstructură (fig. 5) cît și din saltul de creșterea durității, că s-a produs o sinterizare mai avansată.

În microfotografia din figura 5 se poate observa că în masa de ferită a dispărut porozitatea în rețea grosolană obținută în cazul precedent; porțiunile de culoare închisă reprezintă oxizi care au început să

fie reduși în cursul sinterizării. Este de remarcat faptul că reducerea oxizilor nu se face uniform de jur împrejurul grăuntelui, ca în cazul pulberii libere (fig. 2), ci în diverse puncte ale grăuntelui, avansînd discontinuu, și dînd un aspect dantelat regiunilor de ferită pe suprafața grăuntelui de oxid. Acest mers al reducerii este probabil determinat de pătrunderea hidrogenului prin canale rezultate în materialul presat, nu liber pe toată periferia grăuntelui ca în cazul reducerii pulberii.

Tabloul nr. 3

Date referitoare la sinterizarea pulberii din oxizi

Nr.	Mediu de sinterizare	Debit l/min	Viteza gazului l/min. cm²	Temperatură °C	Durată ore	Condiții de răcire	Greutate specifică înainte de sinterizare (medii) g/cm³	Greutate specifică după sinterizare (medii) g/cm³	Duritate H_B kg/cm²	Obs.
1	H_2	0,16	0,028	950	1	o dată cu cuptorul	—	—	< 23,8	
2	H_2	0,16	0,028	1 050	1	,,	4,82	5,14	32	
3	CH_4	0,25	0,044	950	1	,,	4,75	4,04	47	
4	CH_4	0,25	0,044	1 050	1	,,	4,75	5,08	80	
5	CH_4	0,25	0,044	1 150	1	,,	4,74	5,15	63	
6	CH_4	0,25	0,044	1 150	1	tubul răcit în aer	4,80	5,25	130	
7	CH_4	0,25	0,044	1 150	0	,,	4,69	4,77	61	
8	CH_4	0,25	0,0042	1 050	1	retorta răcită în aer	4,60	5,15	64	
9	CH_4	0,25	0,0042	1 150	1	,,	4,58	5,10	64	
10	CH_4	0,25	0,0042	1 050	1	,,	6,18	5,97	130	din pulbere electrolitică

În cazul sinterizării în atmosferă de gaz metan, încercările efectuate la 950°C arată ca și în cazul atmosferii de hidrogen o compactizare insuficientă, aspectul microstructural fiind foarte asemănător cu cel din figura 4. Bineînțeles că aici intervine și efectul carburării, care explică duritatea mai ridicată obținută.

La 1050°C, procesul de sinterizare, ca și în cazul atmosferii de hidrogen este mai înaintat; nu se mai observă, așa cum rezultă din microfotografia din figura 6, canale în jurul grăunților, masa de bază fiind mai compactă. Figura 6 reprezintă structura centrului probei (diametrul și înălțimea 20 mm); este de notat faptul că masa de bază este perlitică — corespunzătoare deci unui grad de saturare în carbon de circa 0,8% — în timp ce grăuntele de oxid este practic neredus.

La 1150°C, sinterizarea în gaz metan se complică prin faptul că pentru regiuni de la suprafața probelor în care gradul de saturare în carbon trece de 1,7%, temperatura coincide sau trece puțin peste temperatura

liniei solidus din diagrama fier-carbon, corespunzătoare porțiunii respective din probă.

La sinterizarea făcută în atmosferă de gaz metan timp de o oră, urmată de răcire o dată cu cuptorul, probele la suprafață, pe o adîncime de circa 1 mm, prezintă carbonul în exces peste eutectoid separat sub formă de grafit în filamente. În figura 7 se poate observa zona de trecere între marginea exterioară care conține grafit în filamente și partea centrală în care nu există grafit.

Structura masei de bază atît pentru zona de margine, figura 8, cît și pentru centru, figura 9, este perlitică cu urme de ferită.

În figura 9 se poate observa modul cum avansează, în timpul sinterizării, reducerea porțiunilor de oxizi rămași nereduși în pulbere. Regiunea *1* reprezintă începutul reducerii : un grăunte de oxid — cenușiu închis — cu porțiuni de ferită punctiforme de jur împrejurul grăuntelui. În regiunea *2* punctele de ferită — zone reduse — sînt mult mai numeroase și acoperă întreaga suprafață a grăuntelui. Regiunea *3* — albă — este complet feritică și reprezintă un fost grăunte de oxid complet redus ; se poate observa că difuziunea carbonului în această porțiune nu este vizibilă atîta timp cît au existat oxizi, deși restul masei de bază înconjurătoare este perlitic.

Duritatea — măsurată pe periferie — mai mică decît în cazul sinterizării la 1050°C se explică dacă se observă microstructura din figura 8 ; masa perlitică grosolană este tăiată de filamentele de grafit înconjurate de ferită.

În încercarea de sinterizare făcută tot timp de o oră la 1150°C, urmată însă de răcire rapidă, tubul care conține probele și prin care circulă gaz metan, răcit în aer prezintă aceleași caracteristici ca în cazul precedent, cu deosebire că masa perlitică este foarte fină și nu se mai observă ferită în jurul filamentelor de grafit. Duritatea acestei probe crește de la H_B 63 kg/cm^2 la H_B 130 kg/cm^2.

La încercarea făcută în gaz metan, încălzind pînă la 1150°C — fără menținere la această temperatură — și răcire rapidă în condițiile de mai sus, probele nu au trecut nici la exterior peste gradul de saturare corespunzător perlitei, conțin însă o cantitate de ferită — dispusă în insule izolate — rezultată prin reducere.

În încercări de sinterizare făcute în retortă, deci cu viteză de gaz mai mică, la 1050°C, s-a obținut un grad de saturare în carbon corespunzător perlitei la exterior și ferito-perlitic la centru (50% ferită).

Încercări de sinterizare în gaz metan, făcute pe probe presate din pulbere de fier electrolitică, în aceleași condiții ca mai sus au dus la obținerea la exterior a cementitei libere în cantitate mare.

În această serie de încercări din urmă, în afară de probele de dimensiunile obișnuite — diametru și lungime de 20 mm — s-au sinterizat probe și de dimensiuni mai mari — diametru și lungime de 50 mm.

La presarea făcută dintr-o singură parte — de sus în jos — aspectul exterior al probelor pentru partea superioară este striat din cauza smulgerilor de aglomerări de pulbere (fig. 10). Această comportare la presare

este favorizată de faptul că pulberea electrolitică are un factor de compresibilitate 4.

În aceste condiții, în masa presată, îndesarea pulberii va varia, deci și porozitatea și duritatea.

Aspectul macroscopic al unei secțiuni printr-o probă sinterizată în gaz metan la 1050°C, se poate observa în figura 11.

Diversele zone reprezintă porțiuni în care difuziunea s-a produs egal, în funcție de porozitatea probei, delimitările reprezentînd linii de egală porozitate. Se poate observa că difuziunea este mai avansată în partea de jos — mai poroasă — și mai puțin avansată în partea de sus — mai densă; la partea superioară, periferia este mai compactă decît centrul și invers la partea inferioară.

Microstructurile în zonele notate cu 1, 2, 3 și 4 pe figura 11, pot fi observate în figurile 12, 13, 14 și 15.

La exterior, în figura 12, formațiunile masive de cementită se găsesc în masă de perlită. În zona următoare, cementita liberă formează aproape o rețea alături de perlită (fig. 13), urmează zona perlitică (fig. 14) și centrul ferito-perlitic (fig. 15).

Efectul de asimetrie în cazul probelor mici de 20 mm este practic neobservabil.

În aceleași condiții de tratament, adică la 1050°C, timp de o oră în gaz metan o probă de aceleași dimensiuni din oțel ordinar cu 0,10% C s-a carburat pe o grosime de circa 1 mm la un grad de saturare perlitic.

Din încercările de mai sus rezultă că difuziunea carbonului este favorizată în măsură mare de porozitatea și de puritatea pulberii (lipsa oxizilor).

S-a reușit totuși să se realizeze produse compacte cu durități pînă la H_B 100 kg/cm² din pulbere de oxizi sinterizată în gaz metan.

Tabloul nr. 4

Sinterizare în azot și hidrogen

Nr.	Mediu de sinterizare	Temperatura °C	Greutatea specifică a produsului presat g/cm³	Greutatea specifică a produsului sinterizat g/cm³	Porozitatea (calculat) %	Duritatea H_B kg/cm²
1	hidrogen	1 050	6,23	6,21	21	31,2
2	azot	1 050	6,14	6,16	21	47,5

În încercările de sinterizare în gaz metan la 1050°C—duritatea este de circa H_B 80 kg/cm² — probele păstrîndu-și dimensiunile obținute la presare.

În sinterizările efectuate la 1150°C formarea grafitului este însoțită de creștere de volum.

Pentru comparare, în tabloul nr. 4 sînt indicate cîteva caracteristici pentru probe din pulbere electrolitică, sinterizate în hidrogen și azot [1].

3. CEMENTĂRI CU SULF

Încercările de cementare cu sulf au fost efectuate în instalația de sinterizare în cuptor tubular către sfîrșitul perioadei de răcire, utilizînd ca mediu care să permită difuziunea sulfului, hidrogenul sulfurat.

Ținînd seama că reacția de descompunere a hidrogenului sulfurat merge către produsele de descompunere la temperaturi peste 350°C, sub această temperatură hidrogenul sulfurat fiind stabil, primele încercări de cementare cu sulf s-au făcut la 300°C.

S-a variat durata de menținere la 300°C, pînă la 8 ore și s-au obținut diverse grade de sulfurare.

În paralel cu probele poroase s-au introdus și probe de aceleași dimensiuni din oțel foarte moale.

S-a constatat că și difuziunea sulfului este favorizată de porozitate. Hidrogenul sulfurat reacționează nu numai cu suprafața exterioară, dar și cu suprafețele care sînt expuse prin canale și pori.

Pe cînd oțelul masiv se acoperă numai la suprafață cu o peliculă subțire de sulfuri, în produsul poros se formează un schelet de sulfuri în golurile căruia rămîne fierul neatacat.

Astfel, în microfotografia din figura 16 se poate observa că zona cementată cu sulf se întinde pe o grosime de circa 1,2 mm în materialul poros, pe cînd în proba de oțel — figura 17 — stratul masiv de sulfuri, la un timp dublu de cementare este de numai circa 0,05 mm.

O particularitate observată la modul de difuziune și reacție al sulfului cu suprafața de oțel masiv constă în faptul că adînciturile și neregularitățile la suprafața de oțel provoacă o pătrundere foarte pronunțată a sulfurilor în interiorul probei.

Microfotografiile din figurile 18 și 19 reprezintă două exemple de acest fel. Se poate observa cum incluziunile de sulfuri pornesc din adînciturile perpendiculare pe suprafața oțelului către interior; probele sînt secționate perpendicular pe direcția de laminare.

Aspectul sulfurilor în zona cementată cu sulf într-un material poros — proba din figura 16 — poate fi observat în figura 20.

Figura 21 reprezintă marginea unei probe de fier poros obținut din pulbere electrolitică sinterizată în hidrogen, cementată cu sulf timp de patru ore. Secțiunea este făcută paralel cu direcția presării. Se poate observa o proporție crescută de sulfuri.

Din determinările de durități Brinell pentru probele cementate cu sulf, s-a constatat că pînă la o durată de două ore nu se observă o variație de duritate înainte și după cementare cu sulf, la durate mai mari duritatea scade însă apreciabil.

Din aceste motive s-a considerat că durata de două ore este potrivită pentru aplicarea unei cementări cu sulf.

Fig. 1. — Aspectul oxizilor (foiţe de arsură) măcinaţi. Mărire 16 : 1

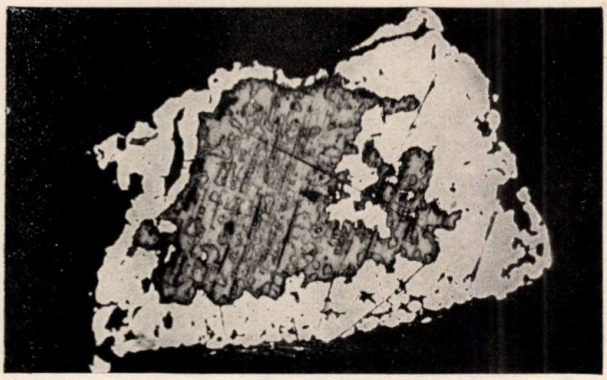


Fig. 2. — Microsecţiune printr-un grăunte parţial redus. Mărire 400 : 1.

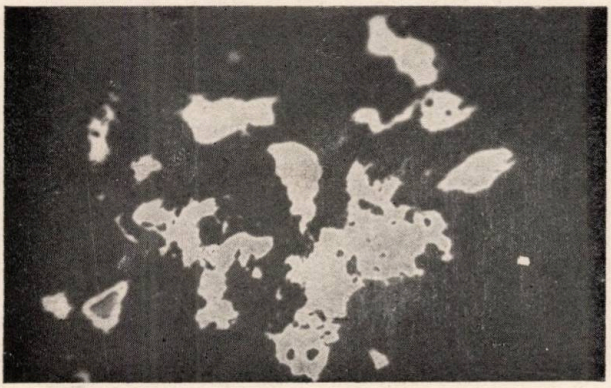


Fig. 3. — Microsecţiune prin pulbere redusă din oxizi. Mărire 250 : 1.

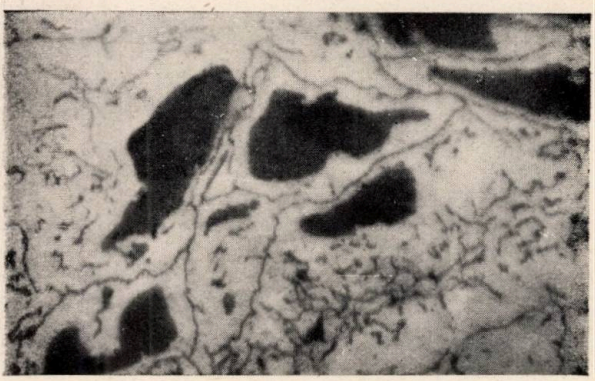


Fig. 4. — Microstructura unei probe sinterizate în hidrogen la 950°C. Regiune cu oxizi Neatacat. Mărire 600 : 1.

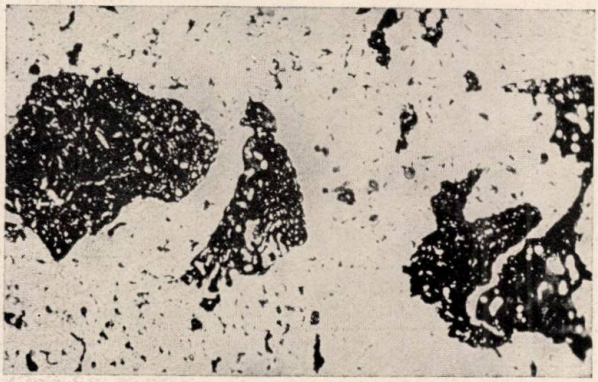


Fig. 5. — Microstructura unei probe sinterizată în hidrogen la 1050°C timp de o oră. Regiune cu oxizi. Neatacat. Mărire 500 : 1.

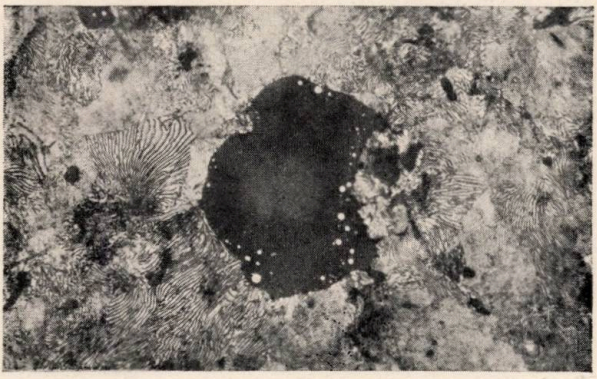


Fig. 6. — Microstructura unei probe sinterizată în gaz metan la 1050°C. Atac nital. Mărire 400 : 1.

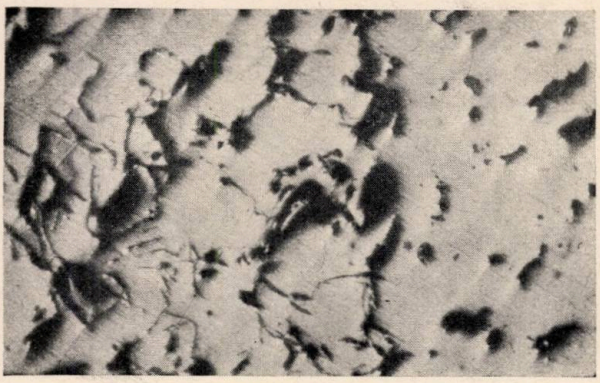


Fig. 7. — Microstructura unei probe sinterizate în gaz metan la 1150°C. Zonă de trecere. Neatacat. Mărire 100 : 1.

Fig. 8. — Microstructura zonei exterioare a unei probe sinterizată în gaz metan la 1150°C. Atac nital. Mărire 500 : 1.

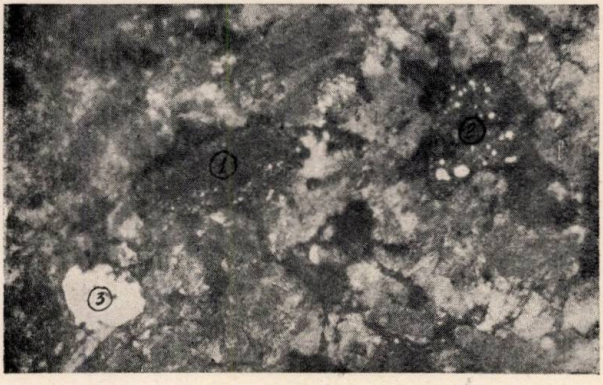


Fig. 9. — Microstructura regiunii centrale a unei probe sinterizată în gaz metan la 1150°C Atac nital. Mărire 500 : 1.

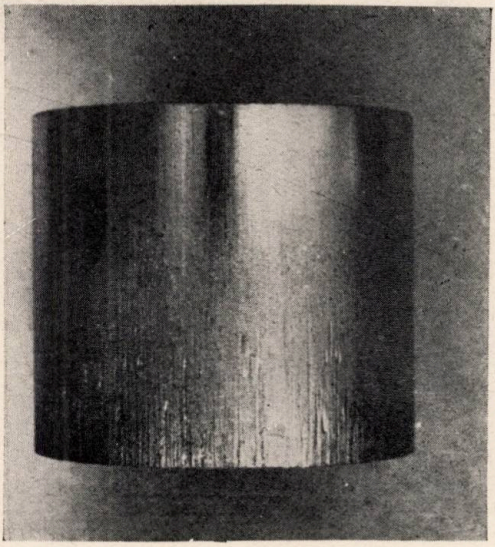


Fig. 10. — Aspectul unei probe presate dintr-o singură parte. Mărire 1 : 1.

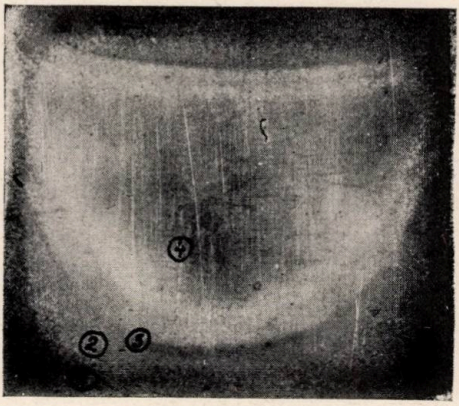


Fig. 11. — Macrostructura unei secțiuni longitudinale printr-o probă sinterizată în gaz metan la 1050°C. Atac nital. Mărire 1 : 1.

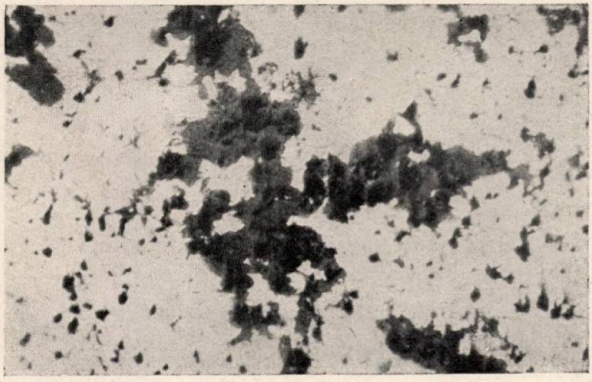
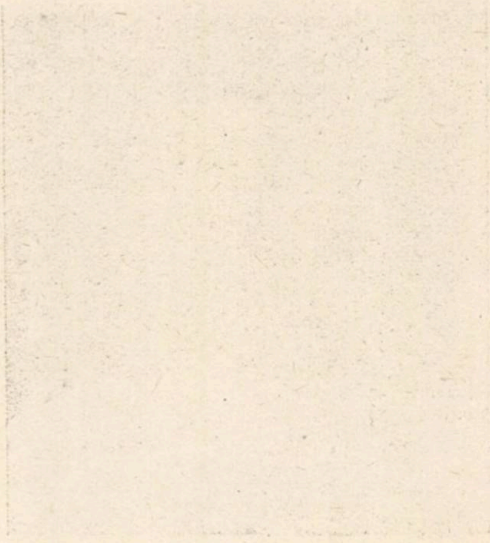


Fig. 12. — Microstructura zonei 1 din figura 11. Atac picrat de sodiu. Mărire 100 : 1.



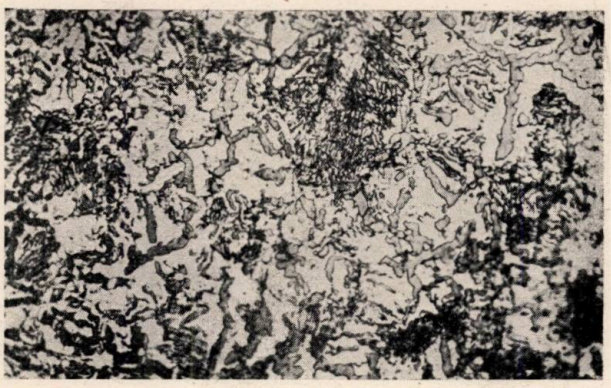


Fig. 13. — Microstructura zonei 2 din figura 11. Atac picrat de sodiu. Mărire 400 : 1.

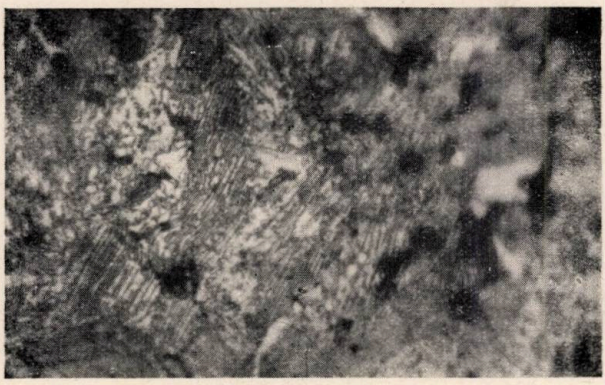


Fig. 14. — Microstructura zonei 3 din figura 11. Atac nital. Mărire 400 : 1.

Fig. 15. — Microstructura zonei 4 din figura 11. Atac nital. Mărire 400 : 1.

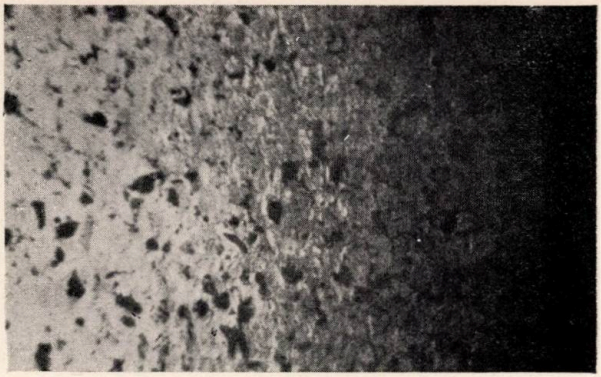


Fig. 16. — Microstructura unei probe cementate cu sulf. Durată 2 ore. Margine. Neatacat. Mărire 40 : 1.

Fig. 17. — Microstructura unei probe cementate cu sulf. Durată 4 ore Margine. Neatacat Mărire 300 : 1.

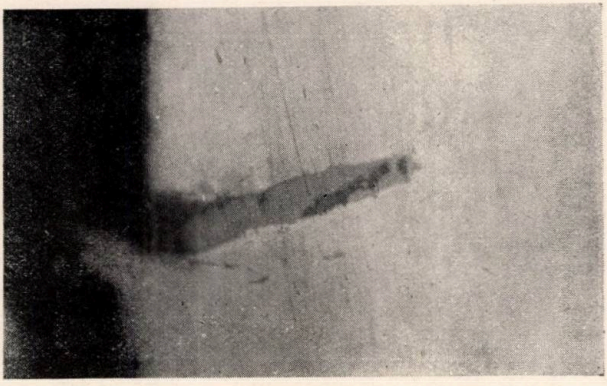


Fig. 18. — Secţiunea transversală printr-o probă de oţel laminat, cementată cu sulf. Margine Neatacat. Mărire 300 : 1.

Fig. 19. — Secţiunea transversală printr-o probă de oţel laminat cementată cu sulf. Margine. Neatacat. Mărire 300 : 1.

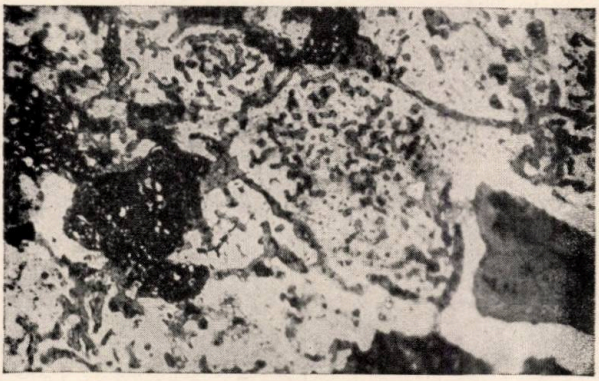


Fig. 20. — Microstructura zonei cementate cu sulf într-un material poros. Neatacat. Mărire 300 : 1.

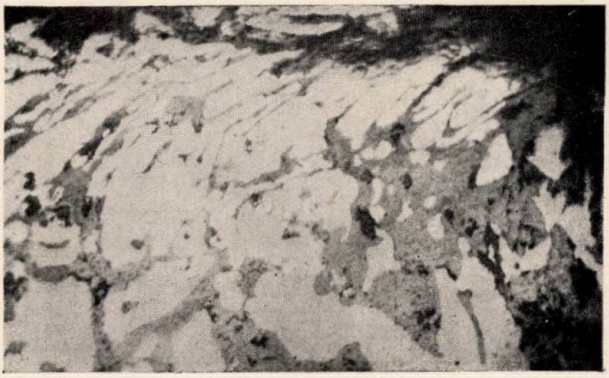


Fig. 21. — Microstructura regiunii de margine într-o probă de fier poros cementată cu sulf. Neatacat. Mărire 300 : 1.

4. ÎNCERCĂRI DE FUNCȚIONARE

Pentru a putea aprecia modul în care piese din pulbere redusă din foițe de arsură, sinterizate în gaz metan sau supuse unui tratament de cementare cu sulf, se comportă în timpul funcționării ca material pentru cuzineți, în raport cu piesele din pulberi electrolitice, s-au efectuat o serie de încercări pe un dispozitiv construit la Institutul de mecanică aplicată. Acest dispozitiv — figura 22 *a* — se compune dintr-un tambur

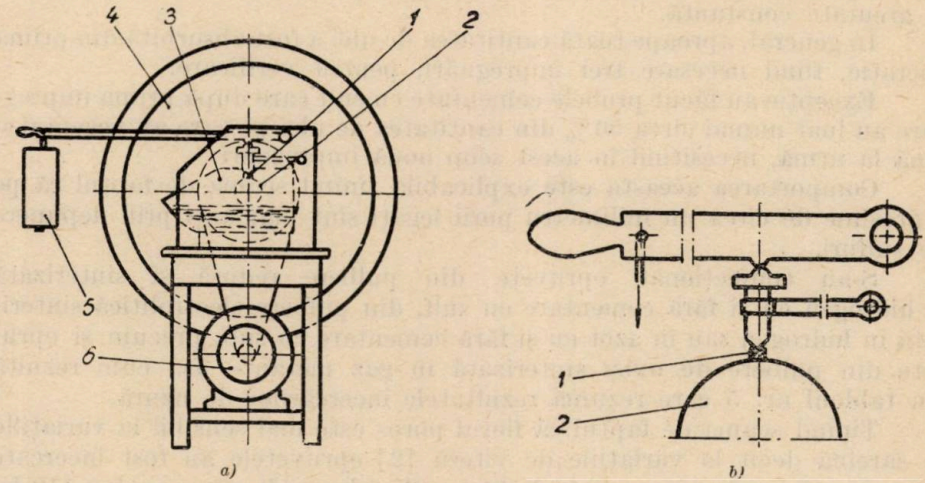


Fig. 22. — *a)* Dispozitiv pentru încercări la uzură. Reducere 1 : 20.
(*1*) proba, (*2*) tambur, (*3*) baia de ulei, (*4*) volant, (*5*) greutăți, (*6*) motor și cutie de viteză, (*b*) Detaliu de fixare a probei. Reducere 1 : 4.

(*2*) care se rotește într-o baie de ulei (*3*), cu viteze ce pot fi variate (340, 560, 780 rot/min). Proba (*1*) este fixată printr-un sistem indicat în detaliu din figura 22 *b*. Prin aplicare de greutăți și ținînd seama de raportul brațelor pîrghiei (1/10), fiecare probă poate fi încărcată cu 55, respectiv 110 kg.

Epruvetele de dimensiuni 10 × 10 × 20 prezintă un șanț longitudinal pentru fixare, suprafața opusă fiind prelucrată în lățime cu o curbură de 42,7 mm, determinată de diametrul tamburului.

Tamburul este confecționat din oțel tratat și rectificat cu o duritate H_B de 175 kg/cm².

Pentru a putea referi uzura și modul de comportare la un material bine cunoscut s-au folosit epruvete din bronz fosforos cu 10% cositor care au funcționat în paralel cu epruvetele din materiale poroase cu bază de fier.

Epruvetele au fost confecționate prin presare la forma paralelipipedică cerută de dispozitivul de încercare; curbura suprafeței de alunecare s-a obținut prin prelucrare prin așchiere cu scule dure.

Tratamentele de cementare cu sulf au fost aplicate după confecționarea epruvetelor.

Probele, înainte de a fi introduse în dispozitivul de încercare, au fost impregnate în ulei. Pentru impregnare s-a folosit ulei 408 (STAS 871—49).

Înainte de impregnare epruvetele au fost degresate în benzină ușoară, uscate în etuvă și cîntărite. Impregnarea în ulei s-a făcut prin imersiune timp de două ore la fierbere, urmată de menținere timp de opt ore în etuvă la 110°C, în ulei. După răcire și ștergere epruvetele au fost din nou cîntărite.

Operația de impregnare a fost repetată atît cît a fost necesar, pînă la greutate constantă.

În general, aproape toată cantitatea de ulei a fost absorbită din prima operație, fiind necesare trei impregnări, pentru verificare.

Excepție au făcut probele cementate cu sulf care după prima impregnare au luat numai circa 50% din cantitatea de ulei pe care au acceptat-o pînă la urmă, necesitînd în acest scop nouă impregnări.

Comportarea aceasta este explicabilă ținînd seama de faptul că pe o grosime de circa un milimetru porii legați sînt îngustați prin depunere de sulfuri.

S-au confecționat epruvete din pulbere redusă și sinterizată în hidrogen cu și fără cementare cu sulf, din pulbere electrolitică sinterizată în hidrogen sau în azot cu și fără cementare cu sulf, precum și epruvete din pulbere de oxizi sinterizată în gaz metan — așa cum rezultă din tabloul nr. 5 care rezumă rezultatele încercărilor de uzură.

Ținînd seama de faptul că fierul poros este mai sensibil la variațiile de sarcină decît la variațiile de viteză [2] epruvetele au fost încercate succesiv atît pentru încercarea de 55 kg (27,5 kg/cm^2), cît și pentru 110 kg (55 kg/cm^2) la cele trei trepte de viteză, respectiv la 1,5 m/s, 2,5 m/s și 3,5 m/s.

În fiecare caz au funcționat cîte șase ore, probele fiind cîntărite după una, trei și șase ore, la balanță analitică cu preciziune de patru zecimale.

La aceste determinări s-au observat uneori unele nepotriviri, probele prezentînd și creșteri în greutate, dar numai de ordinul cel mult al miimilor de gram.

După ciclul complet de încercări de 36 ore, toate epruvetele au prezentat prin însumarea variațiilor de greutate pierderi prin uzură de ordinul sutimilor de gram.

În afară de pierderile în greutate s-a urmărit și aspectul suprafețelor de rodare în diverse momente ale încercărilor.

Aspectul suprafeței de încercare la începerea experiențelor poate fi observat în figura 23.

După terminarea ciclului de încercări, la prima încărcare aspectul bronzului, al probei din fier electrolitic sinterizat în azot cementată și necementată cu sulf, precum și aspectul probei din pulbere de oxizi cementată cu sulf poate fi observat în figurile 24, 25, 26 și 27.

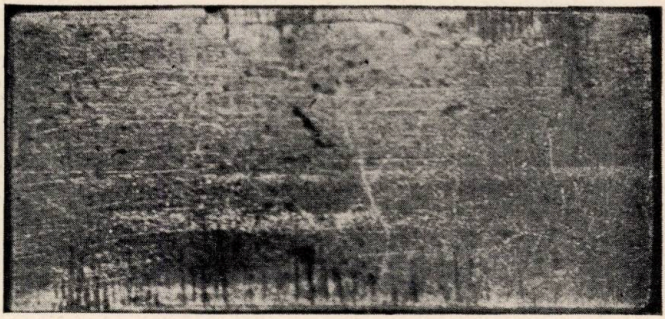


Fig. 23. — Aspectul inițial al suprafeței de încercat. Mărire 4 : 1.

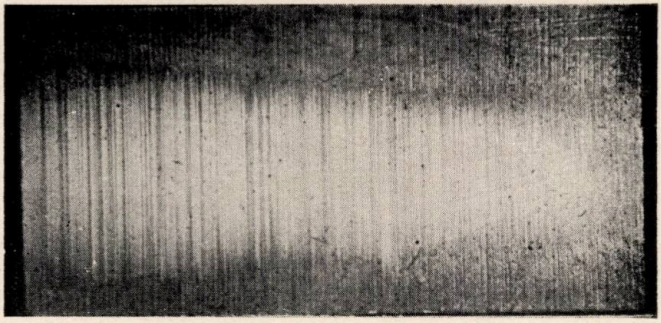


Fig. 24. — Aspectul suprafeței de rodare după 36 de ore de încercare. Proba de bronz. Mărire 4 : 1.

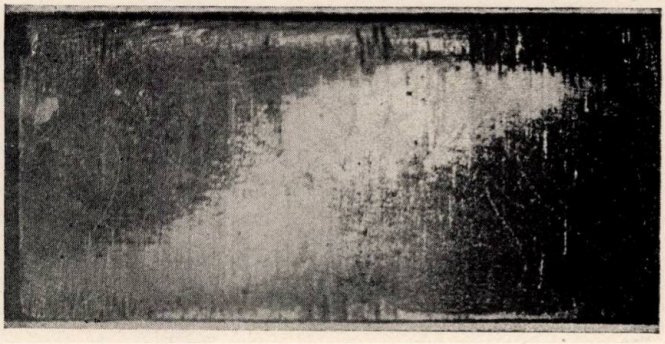
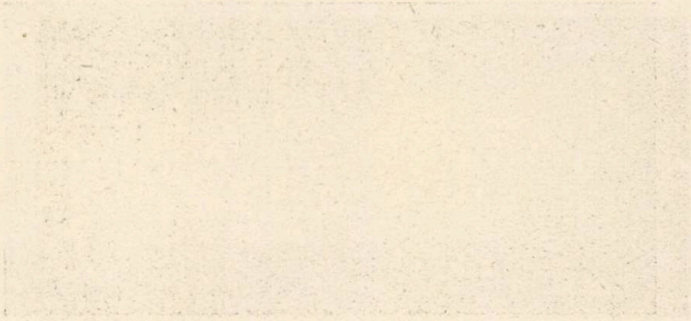


Fig. 25. — Aspectul suprafeței de rodare după 36 de ore de încercare. Proba din pulbere electrolitică sinterizată în azot. Mărire 4 : 1.



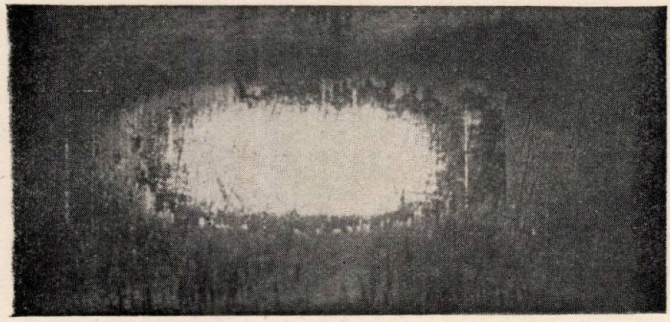


Fig. 26. — Aspectul suprafeței de rodare după 36 de ore de încercare. Proba din pulbere electrolitică sinterizată în azot și cementată cu sulf. Mărire 4 : 1.

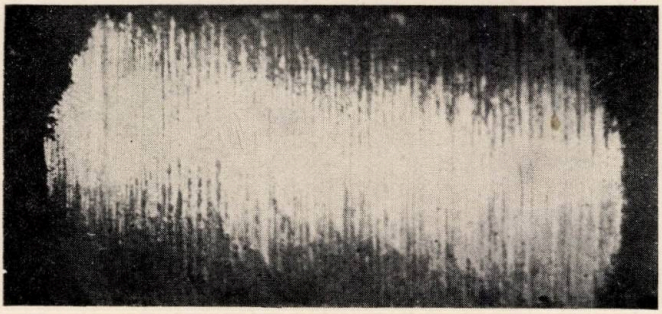


Fig. 27. — Aspectul suprafeței de rodare după 36 de ore de încercare. Proba din pulbere de oxizi sinterizată în hidrogen și cementată cu sulf. Mărire 4 : 1.

Fig. 28. — Aspectul suprafeței de rodare după gripare. Proba din oxizi sinterizată în gaz metan. Mărire 4 : 1.

Aspectul unei probe din pulbere de oxizi sinterizată în gaz metan care s-a gripat la încărcarea de 55 kg/cm² și viteza de 3,5 m/s poate fi observată în figura 28.

Din aspectul suprafețelor de rodare ca și din datele din tabloul nr. 5 referitoare la pierderile prin uzură se poate constata că atît probele

Tabloul nr. 5

Date referitoare la încercările la uzură

Nr.	Nr. probei	Felul epruvetei	Porozitate determinată de absorbția în ulei %	Duritate H_B (medii) kg/cm²	Pierderi prin uzură, total %	Structuri	Observații
1	2	bronz		70	0,07	soluție solidă neomogenă și eutectoid ($\alpha+\delta$)	a rezistat la tot ciclul de încercări la p.v. = 200 kgm/cm²s
2	83	pulbere electrolitică, sinterizată în azot	10	48	0,3	ferită, pori, rare incluziuni de oxizi	,,
3	86	la fel ca 83, cementată cu sulf	9,8	48	0,10	ferită, pori, rare incluziuni de oxizi, schelet de sulfuri în margine	,,
4	80	pulbere electrolitică, sinterizată în hidrogen	11	32	0,08	ferită și pori	,,
5	78	la fel ca 80 cementate cu sulf	11	32	—	ferită și pori, schelet de sulfuri la margine	s-a gripat la p.v. = 100 kgm/cm²s
6	72	pulbere din oxizi, sinterizată în hidrogen	26	75	0,26	ferită, pori, incluziuni de oxizi	a rezistat la tot ciclul de încercări la p.v. = 200 kgm/cm²s
7	69	la fel ca 72 cementată cu sulf	3	75	—	ferită, pori, incluziuni oxizi, schelet de sulfuri la margine	a fost scos din încercări o dată cu 78 fiind lovit la griparea acesteia
8	74	pulbere din oxizi, sinterizată în gaz metan	13	85	0,19	perlită, pori, incluziuni de oxizi	s-a gripat la p.v. = 200 kgm/cm²s

obținute din pulbere de oxizi cît și cele din pulbere electrolitică au suportat încercările rezistînd la valorile de p.v. 200 kgm/cm²s.

Mai slab s-au comportat probele din pulbere din oxizi sinterizată în gaz metan care a rezistat numai la p.v. 140 kgm/cm²s.

Cementarea cu sulf a realizat o îmbunătățire a rezistenței la uzură întrucît pentru probele care au funcționat se constată o variație de la 0,1 la 0,3% uzură în favoarea probelor cementate cu sulf.

CONCLUZII

Din încercările efectuate rezultă că :

1) se pot obţine din pulberi de oxizi materiale pentru cuzineţi cu rezistenţă la uzură comparabilă cu rezistenţa la uzură a produselor obţinute din fier electrolitic ;

2) cementarea cu sulf reprezintă o ameliorare a rezistenţei la azură ;

3) încercările de sinterizare în gaz metan au permis obţinerea unui material ieftin cu care se pot realiza uşor performanţe de p.v. 140 kgm/cm²s.

Sinterizarea în gaz metan permiţînd obţinerea grafitului în filamente în masă perlitică permite să se întrevadă posibilităţi de obţinere a unor produse interesante ca materiale pentru cuzineţi în urma unor noi studii în care să se elimine nesiguranţa datorită depunerilor de negru de fum.

ИЗУЧЕНИЕ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ ИЗ ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА С УЛУЧШЕННЫМИ ИЗНОСОУСТОЙЧИВЫМИ СВОЙСТВАМИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Для улучшения износоустойчивости подшипников из пористого железа была сделана попытка изменить структуры металлической массы введением путем диффузии разных элементов, способных давать новые фазы :

— Спеканием в метане стремились получить пористую перлитную массу, повозможности, даже наряду с пластинчатым графитом.

— Цементацией серой в газовой фазе к концу периода спекания стремились получить скелет сульфидов вокруг пор.

Исходя из экономических соображений, изучали возможность замены порошка железа, полученного электролитическим путем, порошком, полученным при восстановлении водородом окалины, образующейся при прокатке.

Изучение микроструктур, твердости и испытания на износоустойчивость при помощи специально сооруженного станка показали следующее.

— Из порошкообразных окислов можно получить материалы для производства подшипников скольжения с износоустойчивостью, соизмеримой с износоустойчивостью соответствующих деталей, изготовленных из порошкообразного электролитического железа.

— Цементация серой ведет к улучшению износоустойчивости.

— Попытки произвести спекание в метане до сих пор были затруднены осаждением сажистого углерода, вследствие чего были получены изделия с худшими качествами p_V = 140 кгм/см² сек по сравнению с 200 кгм/см² сек).

Fig. 11. — Macrostructure d'une section longitudinale d'un échantillon fritté en méthane, à 1050° C. Attaque au nital. Gross. 1 : 1.

Fig. 12. — Microstructure de la zone 1 de la figure 11. Attaque au picrate de soude. Gross. 100 : 1.

Fig. 13. — Microstructure de la zone 2 de la figure 11. Attaque au picrate de soude. Gross. 400 : 1.

Fig. 14. — Microstructure de la zone 3 de la figure 11. Attaque au nital. Gross. 100 : 1.

Fig. 15. — Microstructure de la zone 4 de la figure 11. Attaque au nital. Gross. 400 : 1.

Fig. 16. — Microstructure d'un échantillon cémenté au soufre. Durée 2 heures. Marge. Non attaqué. Gross. 40 : 1.

Fig. 17. — Microstructure d'un échantillon cémenté au soufre. Durée 4 heures. Marge. Non attaqué. Gross. 300 : 1.

Fig. 18. — Section transversale d'un échantillon d'acier laminé, cémenté au soufre. Marge. Non attaqué. Gross. 300 : 1.

Fig. 19. — Section transversale d'un échantillon d'acier laminé cémenté au soufre. Marge. Non attaqué. Gross. 300 : 1.

Fig. 20. — Microstructure de la zone cémentée au soufre dans un matériel poreux. Non attaqué. Gross. 300 : 1.

Figl 21. — Microstructure de la région de marge dans un échantillon de fer poreux cémenté au soufre. Non attaqué. Gross. 300 : 1.

Fig. 22. — Dispositif pour les essais à l'usure. Réduction 1 : 20 ; 1, échantillon ; 2, tambour ; 3, bain d'huile ; 4, volant ; 5, poids ; 6, moteur et boîte de vitesses. *b*) Détail de la fixation de l'échantillon. Réduction 1 : 4.

Fig. 23. — Aspect initial de la surface à essayer. Gross. 4 : 1.

Fig. 24. — Aspect de la surface après rodage durant 36 heures d'essai. Échantillon en bronze. Gross. 4 : 1.

Fig. 25. — Aspect de la surface après rodage durant 36 heures d'essai. Échantillon de poudre électrolytique, frittée en azote. Gross. 4 : 1.

Fig. 26. — Aspect de la surface de rodage au bout de 36 heures d'essai. Échantillon de poudre électrolytique, frittée en azote et cémentée au soufre. Gross. 4 : 1.

Fig. 27. — Aspect de la surface de rodage au bout de 36 heures d'essai. Échantillon de poudre d'oxydes, frittée en hydrogène et cémentée au soufre. Gross. 4 : 1.

Fig. 28. — Aspect de la surface de rodage après grippage. Échantillon d'oxydes frittés en gaz méthane. Gross. 4 : 1.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Dan, O. Ştefan şi A. Protopopescu, *Studii experimentale în vederea stabilirii condiţiilor de obţinere a fierului poros pentru cuzineţi.* Studii şi cercetări de metalurgie, 1956, t. I, nr. 2.
2. Gh. Vasilca şi P. Freund, *Studii experimentale asupra unor materiale de înlocuire pentru lagărele de alunecare.* Studii şi cercetări de mecanică aplicată, 1956, t. VII, nr. 3.
3. R. Cazaux, *Le frottement et l'usure des métaux. Les antifrictions.* Ed. Dunod, Paris, 1955, p. 130.
4. A. Şapiro, *Cercetări cu privire la lagărele din fier cu grafit, pentru maşini agricole.* ISRS, Bucureşti, 1955.
5. F. V. Lenel, *Steam treatment of porous iron, Powder Metallurgy.* Ed. John Wulff, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1942, p. 512.

INFLUENȚA GRADULUI DE SINTERIZARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE FERIȚILOR DUBLI DE NICHEL

DE

ELENA LĂBUȘCĂ și GHEORGHE STANCU

1. În ultimul timp studiul materialelor din clasa semiconductorilor feromagnetici a luat o mare dezvoltare, conducînd la rezultate importante, atît din punct de vedere teoretic, cît și practic. Reprezentanții tipici ai acestei grupe de materiale sînt materialele magnetice de tip ferit, cărora li se atribuie în mod curent compoziția chimică de principiu : $MeO \cdot Fe_2O_3$, în care Me este un ion de metal bivalent (Fe, Mn,Mg,Ni,Cu,Co,Zn, Ba etc.). Ca substanțe chimice, feriții sînt cunoscuți relativ de mult timp [1] însă studiul lor sistematic — atît în ceea ce privește metodele de elaborare cît și teoria lor — s-a efectuat destul de recent [2], [3] și continuă și în prezent.

Această dezvoltare a materialelor de tip ferit se datorește în primul rînd stadiului de cunoaștere la care s-a ajuns în domeniul fizicii corpului solid — cunoaștere care din punct de vedere practic s-a concretizat, între altele, prin dezvoltarea a două tipuri de materiale, insuficient cunoscute pînă acum cîtva timp — și anume *materialele sinterizate* pe de o parte și *materialele semiconductoare* pe de altă parte.

În lucrări anterioare [4] am tratat despre proprietățile feriților în general — despre structura lor cubică de tip spinelic, despre caracterul lor magneto-dielectric — și am menționat că proprietățile lor specifice sînt permeabilitatea magnetică μ, relativ mare ($\mu = 10 - 4\,000$) și rezistivitatea lor foarte mare ($\rho = 10^{-2} - 10^{12}$ ohm · cm), proprietăți datorită cărora feriții au multiple utilizări în înaltă frecvență, ca materiale magnetice.

Feriții sînt atît materiale semiconductoare — prin proprietățile fizice specifice — cît și materiale sinterizate — prin metoda de elaborare și gradul de agregare al materialului. Pentru a fixa ideile, amintim că un

material sinterizat este un material mineral solid obținut prin aglomerarea pulberilor componenților respectivi, sub influența presiunii și căldurii, fără a se trece prin faza de topire. Este drept că feriții se pot elabora și prin procedeul clasic al topirii — însă în forma în care au luat extindere astăzi — ei se elaborează exclusiv prin metodele metalurgiei pulberilor — care permit sintetizarea de corpuri solide omogene din amestecurile cele mai variate de pulberi.

Dacă considerăm două corpuri solide — de aceeași compoziție chimică — unul fiind obținut prin topire și altul prin sinterizare — vom constata că proprietățile lor mecanice, electrice, magnetice pot să difere foarte mult. Această diferență se datorește *gradului de agregare* al particulelor corpurilor solide respective. În timp ce solidele obținute prin topire au o greutate specifică relativ constantă, caracteristică compoziției chimice respective — la aceeași compoziție chimică, corpurile sinterizate din pulberi pot avea o gamă întreagă de greutăți specifice, în funcție de gradul de consolidare, de sinterizare al particulelor inițiale [5]. Acest grad de consolidare depinde de o serie de parametri, specifici metodei de lucru și anume : natura și structura pulberilor, granulație, presiune, temperatură de sinterizare etc.

În general corpurile sinterizate au două tipuri de proprietăți și anume : proprietăți specifice naturii materialului, și proprietăți specifice structurii de corp aglomerat din pulberi.

În baza acestor considerații, rezultă că materialele de tip ferit urmează să se supună atît legilor generale ale feromagnetismului — și în special ale semiconductorilor feromagnetici — cît și a legilor generale ale corpurilor aglomerate. De acest aspect, trebuie să se țină seama în studiul feritelor — atît în ceea ce privește elaborarea, cît și interpretarea proprietăților lor.

2. Prin lucrări anterioare [4] s-a constatat efectiv influența parametrilor specifici metodei de elaborare asupra proprietăților feriților. Acest fapt este semnalat și în literatura de specialitate, însă în majoritatea cazurilor cei mai mulți autori preferă să explice proprietățile feriților numai în funcție de modificările rețelei cristaline a substanței propriu-zise de tip ferit, fără a ține seama de structura de corp sinterizat a materialului respectiv.

Astfel, se știe că feriții magnetici se deosebesc de feromagneții metalici prin momentul lor de saturație relativ scăzut și prin rezistivitatea lor foarte mare ($\rho = 10^{-5}$ ohm.cm pentru metale și 10^{-2}—10^{12} ohm.cm pentru feriți). Această diferențiere se explică în mod curent numai din punct de vedere al structurii rețelei cristaline, prin prezența în rețea a impurităților și defectelor stoechiometrice (exces sau lipsă de ioni de O^{2-}) și a ionilor aceluiași metal în două stări, diferite de valență (Fe^{2+}, Fe^{3+}), în poziții cristalografice diferite. Este evident că aceasta este *una* din cauzele care determină variația conductibilității specifice și a celorlalte proprietăți ale feriților — dar nu este singura.

În realitate, explicația este mai complexă, feriții fiind materiale sinterizate, la care trebuie luată în considerație — după cum am menționat — *structura granulară*, și anume faptul că materialul sinterizat este

policristalin și cristalele sînt mai mult sau mai puțin izolate unele de altele. Trebuie deci să considerăm, între cristalite, pelicule de structură diferită, de a substanței de bază. Mai trebuie luat în considerație gradul de omogenitate al structurii, lipsa sau prezența tensiunilor interne și de asemenea faptul că toate corpurile sinterizate păstrează un anumit grad de porozitate — care influențează foarte mult proprietățile magnetice. Pentru exemplificare, menționăm numai că s-a reușit să se prepare [6] monocristale de ferit de fier ($FeO.Fe_2O_3$) cu o permeabilitate $\mu_i = 5\,000$ și o rezistivitate foarte mică — în timp ce materialul respectiv sinterizat are o permeabilitate $\mu_i = 80$ și o rezistivitate foarte mare.

În lucrările noastre, ne-am ocupat de acest aspect și am căutat să arătăm că, în linii mari, proprietățile unui material de tip ferit, elaborat prin sinterizare, nu pot să fie definite numai ca fiind specifice unui material *de compoziție dată* — ci în special ca proprietăți ale unui material *de proveniență dată*. Acest aspect este semnalat de unii autori, [2], [6], [7] și trebuie luat în considerare atunci cînd se caută o explicație justă a proprietăților feriților — în forma lor actuală de dezvoltare.

3. Ca bază a lucrărilor experimentale, am luat feritul dublu de nichel de tipul x NiO. y ZnO. z Fe_2O_3, care a fost elaborat plecînd de la oxizii metalici respectivi. Pentru a obține materiale cu structură diferită, am ales ca variantă regimul de tratament termic, menținînd constante celelalte condiții de lucru.

Tratamentul termic determină gradul de sinterizare, de consolidare al sistemului de pulberi. Practic, aprecierea acestui *grad de sinterizare* se face, pe de o parte prin măsurarea porozității remanente sau a densității relative, și pe de altă parte apreciind gradul de omogenitate al structurii materialului, prin examen microscopic, sau prin măsurarea unor proprietăți care depind de omogenitatea materialului etc. În cazul feriților studiați, s-a determinat densitatea probelor sinterizate și proprietățile magnetice specifice (permeabilitatea μ, tangenta unghiului de pierderi, tg δ etc.).

Materialele de aceeași compoziție au fost tratate la temperaturi diferite, $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$, menținînd constantă viteza de ridicare a temperaturii și cea de răcire. În figura 1, redăm schematic diagrama sinterizărilor efectuate, din care reiese că, pe lîngă temperatura de sinterizare, a variat în mod implicit și durata de sinterizare. În general, pentru fiecare material sinterizat, temperatura și durata optimă de sinterizare trebuiesc stabilite experimental — așa încît temperaturile absolute ale tratamentelor efectuate nu interesează în mod special, ca valori în sine.

În tablourile nr. 1 și 2 dăm rezultatele caracteristicilor determinate pentru două compoziții de feriți dubli de nichel, sinterizați la temperaturi diferite, iar în figura 2 și figura 3 reprezentarea variației acestor proprietăți. Din aceste date experimentale, reiese clar că, în cazul feriților respectivi, gradul de sinterizare crește o dată cu temperatura de sinterizare, deoarece cresc densitatea și permeabilitatea materialului.

Prin ridicarea temperaturii masei de pulberi (presate anterior) în timpul sinterizării, crește mobilitatea atomilor, fapt care determină formarea legăturilor tip punct între particulele care vin în contact și ulterior

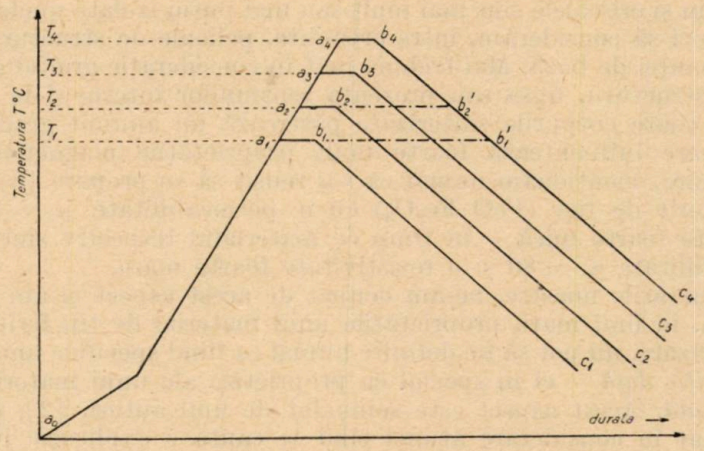


Fig. 1

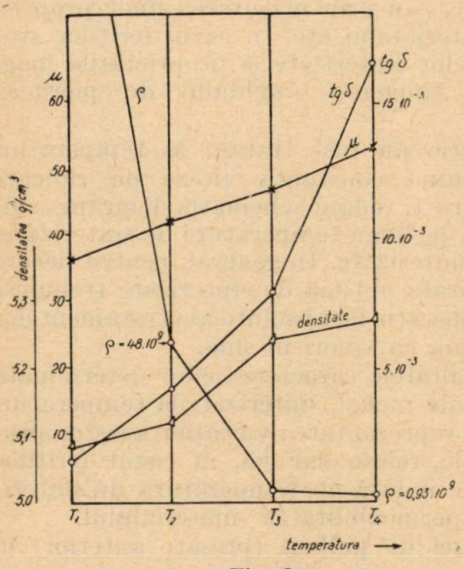


Fig. 2
(după datele din tabloul nr. 1)

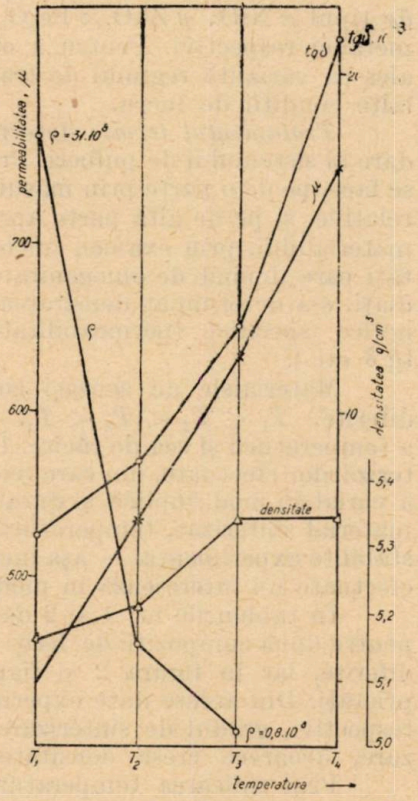


Fig. 3
(după datele din tabloul nr. 2)

Tabloul nr. 1

Caracteristicile feriților dubli, de nichel de tip R_8 sinterizați la temperaturi diferite

Compoziția chimică a materialului (R_8)	25 NiO·40 ZnO·35 Fe_2O_3			
Notația probelor	R_{8-1}	R_{8-2}	R_{8-3}	R_{8-4}
Temperatura de sinterizare	T_1 (1200°C)	T_2 (1250°C)	T_3 (1300°C)	T_4 (1350°C)
Curba de sinterizare (după fig. 1)	$a_0a_1b_1c_1$	$a_0a_2b_2c_2$	$a_0a_3b_3c_3$	$a_0a_4b_4c_4$
Densitatea g/cm³	5,08	5,12	5,24	5,27
Permeabilitatea μ	36	42	47	53
Tangenta unghiului de pierderi, tg δ	$1,5\cdot10^{-3}$	$4,2\cdot10^{-3}$	$7,8\cdot10^{-3}$	$16,5\cdot10^{-3}$
Rezistivitatea medie ρ ohm·cm	$2\cdot10^{11}$	$4,8\cdot10^{10}$	$3,7\cdot10^{9}$	$0,93\cdot10^{9}$

Măsurătorile pentru μ și tg δ sau efectuat la 950 KHz

Tabloul nr. 2

Caracteristicile feriților dubli de nichel de tip R_4 sinterizați la temperaturi diferite

Compoziția chimică a materialului (R_4)	15 NiO·35 ZnO·50 Fe_2O_3			
Notația probelor	R_{4-1}	R_{4-2}	R_{4-3}	R_{4-4}
Temperatura de sinterizare	T_1 1200°C	T_2 1250°C	T_3 1300°C	T_4 1350°C
Curba de sinterizare (după fig. 1)	$a_0a_1b_1c_1$	$a_0a_2b_2c_2$	$a_0a_3b_3c_3$	$a_0a_4b_4c_4$
Densitatea g/cm³	5,16	5,21	5,34	5,34
Permeabilitatea μ	436	534	632	745
Tangenta unghiului de pierderi, tg δ	$6,3.10^{-3}$	$8,5.10^{-3}$	$12,5.10^{-3}$	$21,3.10^{-3}$
Rezistivitatea medie ρ ohm.cm	$3,1.10^{9}$	$0,5.10^{9}$	$8,3.10^{7}$	—

Măsurătorile pentru μ și tg δ s-au efectuat la 300 kHz

creșterea acestor zone inițiale de contact, prin difuziune și recristalizare, pînă la consolidarea sistemului de pulberi.

Creșterea pierderilor se explică prin scăderea rezistivității — ceea ce este de asemenea în concordanță cu teoria sinterizării — întrucît într-un corp aglomerat, suprafețele de contact dintre particule sînt singurele căi prin care poate trece curentul electric de la o particulă la alta. Prin urmare, valoarea conductibilității electrice este funcție de numărul și de mărimea suprafețelor de contact. Ridicarea temperaturii determină mărirea suprafețelor de contact — deci creșterea conductibilității. Este evident, de asemenea, că un material cu structură pronunțat granulară, în care cristalele sînt izolate unele de altele, va avea pierderi mici, în special prin curenți Foucault, în timp ce un material bine sinterizat, în care particulele sînt mult mai consolidate, va avea o structură mai apropiată de a materialelor obținute prin topire — respectiv pierderi mult mai mari, în special în înaltă frecvență.

Luînd în considerație — din teoria sinterizării — că temperatura și durata de sinterizare acționează în același sens, s-au elaborat orientativ

Tabloul nr. 3

Caracteristicile feriților dubli de nichel de tip R_4 sinterizați pe o durată mare

Compoziția chimică	15NiO. 35 ZnO. 50 Fe_2O_3	
Temperatura de sinterizare	T_1 1200°C	T_2 1250°C
Notația probelor	R_{4-5}	R_{4-6}
Curba de sinterizare (după fig. 1)	$a_0a_1b_1'c_4$	$a_0a_2b_2'c_4$
Densitatea g/cm³	5,19	5,24
Permeabilitatea μ	596	612
Tangenta unghiului de pierderi, tg δ	$14{,}1\cdot10^{-3}$	$18{,}7.10^{-3}$

materiale de compoziția R_4, sinterizînd probele după o curbă de sinterizare în care s-a mărit durata de menținere la temperatura maximă.

Pentru a sezisa efectul duratei de sinterizare, am sinterizat probele R_{4-5} după curba $a_0a_1b_1'c_4$ și probele R_{4-6} după curba $a_0a_2b_2'c_1$. Rezultatele sînt indicate în tabloul nr. 3. Se constată în acest caz, față de probele sinterizate la aceleași temperaturi (R_{4-1} și R_{4-2}), o creștere sensibilă a per-

meabilității și o ușoară mărire a densității. Aceasta se explică prin faptul că o durată mai mare de sinterizare — la o temperatură constantă — favorizează omogenizarea structurii materialului, prin difuziune și recristalizare — ceea ce influențează creșterea permeabilității. Densitatea crește mult mai puțin, ceea ce denotă că compactizarea masei de pulberi este influențată mai sensibil de temperatura, decît de durata de sinterizare.

În schimb, pierderile acestor feriți sînt mai mari decît ale probelor R_{4-1} și R_{4-2}, mai mari chiar decît pierderile feritului R_{4-3} cu o permeabilitate apropiată. Această creștere a pierderilor s-ar putea explica prin faptul că o durată mare de sinterizare a favorizat formarea unor zone de contact stabile și bine consolidate între particule, ceea ce ușurează trecerea curentului electric.

4. Din datele experimentale obținute pentru feriții de nichel studiați, reiese că proprietățile acestor materiale sinterizate depind în mare măsură de regimul de tratament termic, care determină obținerea unui anumit grad de sinterizare. În interpretarea caracteristicilor feriților sinterizați, trebuie deci să se ia în considerație parametrii specifici metodei de elaborare, pentru a aprecia just cauzele care au determinat anumite proprietăți. De asemenea, din datele prezentate rezultă că, pentru un anumit ferit de compoziție dată, este posibilă obținerea de materiale cu proprietăți magnetice destul de diferite, în funcție de metoda de lucru. Extinzînd interpretarea acestor rezultate, trebuie să amintim că temperatura și durata sinterizării nu sînt singurele variabile posibile ale tehnologiei sinterizării și că structura pulberilor inițiale, granulația lor, presiunea etc. sînt de asemenea factori care trebuie luați în considerație la aprecierea proprietăților corpurilor sinterizate.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ НИКЕЛЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Было изучено изменение свойств двойных ферритов никеля типа $x\,NiO \cdot y\,ZnO \cdot z\,Fe_2O_3$ в зависимости от температуры спекания. Из результатов опытов вытекает, что рост максимальной температуры спекания ведет к повышению значений плотности и магнитной проницаемости и, в то же время, ведет к уменьшению удельного электросопротивления, что в свою очередь, способствует повышению значений тангенса угла потерь (рис. 2 и 3). Отсюда следует, что для определенного состава феррита можно добиться получения спеченных материалов с различными свойствами в зависимости от режима термической обработки, который определяет различные степени спекания.

L'INFLUENCE DU DEGRÉ DE FRITTAGE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FERRITES DOUBLES DE NICKEL

(RÉSUMÉ)

On a étudié la variation des propriétés des ferrites doubles de nickel du type $x\text{NiO}.y\text{ZnO}.z\text{Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de frittage. On conclut, des résultats expérimentaux, que la hausse de la température maximum de frittage détermine l'augmentation des valeurs de la densité et de la perméabilité magnétique et, en même temps, une diminution de la résistivité électrique qui, à son tour, a pour effet l'augmentation des valeurs de la tangente de l'angle des pertes (fig. 2 et 3). Il en ressort que, pour une certaine composition de ferrite, on peut obtenir des matériaux frittés aux propriétés différentes, en fonction du régime de traitement termique qui détermine un certain degré de frittage.

BIBLIOGRAFIE

1. S. Hilpert, *Magnetic properties of ferrites.* Ber deut. chem. Ges., 1909, t. 42, p. 2248.
2. J. L. Snoek, *New development in ferromagnetic materials.* Amsterdam, 1949.
3. L. Nëel, *Propriétés magnétiques des ferrites : ferromagnétisme et antiferromagnétisme.* Ann. Phys., 1948, t. 3, martie—aprilie.
4. E. Lăbuşcă, M. Ionescu şi E. Nicolau, *Cercetări experimentale asupra feritului de nichel şi de cupru.* Comunicările Acad. R.P.R., 1956, t. VI, nr. 5.
5. E. Lăbuşcă, *Introducere în metalurgia pulberilor.* Ed. Acad. R.P.R., 1957.
6. G. Maugard, Y. Lescroel et G. Delyon, *Les ferrites ferromagnétiques.* L'onde électrique, 1957, t. XXXVII, nr. 360, martie.
7. P. Prache, *Modèle pour les ferrites,* Communication à la Soc. Française des Electriciens, 1954.

ÎNGROȘAREA ȘI SUBȚIEREA PEREȚILOR ȚEVILOR DIN OȚEL (FĂRĂ SUDURĂ) ÎN URMA TRAGERII LA „GOL"

DE

OLEG CUIDA

În urma tragerii la gol este de remarcat, că nu toate țevile se comportă în mod identic, din punct de vedere al variației grosimii peretelui, unele țevi se îngroașă iar altele se subțiază.

Problema aceasta nu este lipsită de importanță atît din punct de vedere teoretic cît mai ales sub aspectul ei practic. Exploatarea a dovedit că *țevile groase*, adică acelea la care raportul $\frac{D_{ex}}{S}$ este relativ mic își *micșorează grosimea peretelui* (de exemplu la tragerea țevii 6×2), pe cînd la țevile cu $\frac{D_{ex}}{S}$ relativ mare, *grosimea peretelui se îngroașă*. Deși problema este cunoscută, calitativ totuși nu s-a putut stabili practic de la care raport $\frac{D_{ex}}{S}$ începe subțierea sau îngroșarea peretelui și pentru amîndouă cazurile cît de mare este această variație.

Pentru a lămuri această problemă s-au executat o serie de trageri experimentale pe loturi de 8—10 țevi, la care s-a urmărit în deaproape variația grosimii peretelui.

În tabloul nr. 1 avem sinterizate rezultatele obținute în urma tragerii a două loturi. În amîndouă cazurile ultima tragere premergătoare celor „la gol", a fost făcută cu dop în scopul obținerii unui perete uniform.

Pentru a putea urmări comportarea peretelui, fiecare țeavă a fost cherneruită pe corpul ei în două locuri la distanțe egale de extremități. Tot egală (100 sau 50 mm) s-a adoptat și distanța dintre chernere (fig. 1).

Notăm cu D și S diametrul exterior și peretele țevii înainte de tragere și cu l_1 distanța între chernere. După tragere, aceste caracteristici vor deveni D_2, S_2 și respectiv l_2.

Se știe că μ coeficientul de alungire este egal cu raportul

$$\mu = \frac{A_1}{A_2} = \frac{l_2}{l_1}, \tag{1}$$

unde A_1 și A_2 este secțiunea țevii înainte de tragere și după tragere. Se

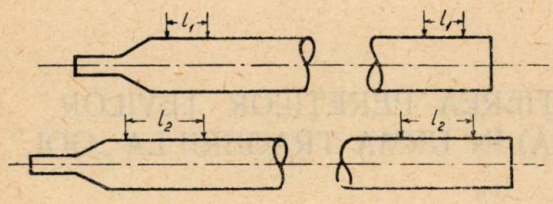


Fig. 1

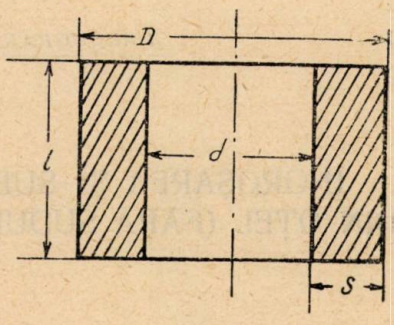


Fig. 2.

știe că $A = (D-S)\,S$ și deci relația (1) se poate scrie

$$\mu = \frac{(D_1-S_1)\,S_1}{(D_2-S_2)\,S_2} = \frac{l_2}{l_1}.$$

Cum D_1, S_1, l_1 și l_2 sînt cunoscute putem scrie : $K = (D_1-S_1)\,S_1$

$$\frac{K}{(D_2-S_2)\,S_2} = \mu,$$

$$(D_2-S_2)\,S_2 = \frac{K}{\mu},$$

$$S_2^2 - D_2 S_2 + \frac{K}{\mu} = 0,$$

din

$$S_2 = \frac{D_2 - \sqrt{D_2^2 - 4\frac{K}{\mu}}}{2}. \tag{2}$$

Utilizînd formula (2) am calculat din aproape în aproape grosimea peretelui țevii. Cum întregul lot a fost tras la aceleași dimensiuni, s-a introdus în calcul media aritmetică a dimensiunii măsurate, excluzîndu-se toate cazurile minime și maxime pe care le-am considerat a fi eronate.

Pentru verificare s-a determinat în mod periodic, dar regulat, grosimea peretelui cu ajutorul altei metode bazată pe alte elemente : greutatea, diametrul și lungimea unui tronson retezat din țeava respectivă (fig. 2).

Diametrul interior d se calculează din relația

$$d = \sqrt{D^2 - \frac{4G}{\pi l \gamma}}, \tag{3}$$

unde G, l și D sînt greutatea, lungimea respectiv diametrul tronsonului, γ = greutatea specifică a fierului, iar peretele se calculează din relația

$$S = \frac{D - d}{2}. \tag{4}$$

În acest mod au fost furnizate elementele componente ale tabloului de mai jos.

Tablou

Diametrul D_i mm	Peretele S mm	ΔS_i mm	ΔS_i marcînd trecere prin $\varphi = 0$	$\frac{D_i}{S_i}$	$\varphi = \frac{S_i}{D_i S_i} 100$	Variația peretelui %	Coeficient de alungire K_i	
							a	b
21,45	2,225	—	—	9,64	—	100	—1	—1
14,00	2,375	+0,150	+0,150	5,90	+ 8,47	106,3	1,55	1,55
12,00	2,400	+0,025	+0,175	5,00	+ 5,20	107,3	1,20	1,85
10,00	2,380	—0,030	—0,030	4,20	— 6,30	106,8	1,27	2,36
8,00	2,310	—0,090	—0,120	3,47	— 19,50	103,8	1,38	3,26
7,20	2,26	—0,050	—0,170	3,19	— 27,80	101,6	1,15	3,75
6,30	2,21	—0,050	—0,220	2,85	— 45,20	99,2	1,255	4,71
5,80	2,12	—0,090	—0,310	2,73	— 85,0	95,3	1,155	5,45
5,25	1,98	—0,140	—0,450	2,65	—109,0	89,0	1,205	6,56
4,95	1,90	—0,070	—0,520	2,60	—140,0	85,4	1,115	7,32
41,90	4,95	—	—	8,45	—	100,0	1,0	1,0
35,20	5,00	+0,05	+0,05	7,00	+ 1,50	101,0	1,208	1,280
30,20	5,15	+0,15	+0,20	5,85	+ 5,83	104,1	1,170	1,50
24,80	5,30	+0,15	+0,35	4,67	+ 4,42	107,2	1,250	1,87
20,50	5,15	—0,150	—0,15	3,90	— 6,8	104,1	1,310	2,455
17,00	5,00	—0,350	—0,30	3,40	— 20,0	101,0	1,315	3,230
14,00	4,60	—0,40	—0,70	3,04	— 29,0	93,9	1,390	4,49
11,15	4,16	—0,44	—1,16	2,68	— 37,0	84,3	1,485	6,67
9,00	3,66	—0,40	—1,56	2,46	— 50,9	74,0	1,490	9,94
8,10	3,40	—0,26	—1,82	2,45	— 96,0	68,6	1,220	12,10
7,00	3,05	—0,35	—2,17	2,40	—105,0	61,6	1,325	16,10
6,18	2,775	—0,275	—2,445	2,23	—123,0	55,6	1,26	20,03

În coloana 1 s-a trecut diametrul țevii exprimat în mm.

În coloana a 2-a s-a trecut peretele țevii exprimat în mm.

În coloana a 3-a s-a trecut variația peretelui, considerată între două trageri succesive

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1$$

În coloana a 4-a s-a trecut variația peretului și reprezintă suma variațiilor de același semn. În acest mod ne putem da seama de îngroșarea, respectiv *subțierea absolută.*

În coloana a 5-a s-a trecut valoarea raportului $\frac{D}{S}$ pentru fiecare tragere.

În coloana a 6-a s-a trecut valoarea gradientului

$$\varphi = \frac{\Delta S_1}{D \times S_1} \cdot 100.$$

Această cifră avînd ca ecuație dimensionată L^{-1} reprezintă gradul de îngroșare sau subțiere pentru fiecare tragere raportat la 1 mm grosime de perete și 1 mm reducere de diametru. În felul acesta se obține o mărime comparabilă pentru orice sortiment de țeavă care poate avea o analogie cu o pantă. Valoarea φ caracterizează tendința peretelui de îngroșare sau subțiere chiar și sub aspect cantitativ.

În coloana a 7-a s-a trecut variația grosimii peretelui considerînd ca 100% grosimea inițială a peretelui.

În coloana a 8-a *a* și *b* s-a trecut coeficientul de alungire succesiv între două trageri și total, care în studiul nostru are doar un caracter informativ.

Pentru ca rezultatele obținute să fie cît mai aplicabile practic, regimul de tragere, recoacere, decapare, au fost identice celui aplicat în cazul tragerilor industriale. Astfel, absolut toate tragerile s-au făcut în stare fosfatată.

După fiecare fosfatare s-au făcut două trageri. Recoacerile s-au făcut cu precauții speciale, iar decaparea în bazine de concentrație obișnuită.

În baza datelor obținute s-a trecut la determinarea relațiilor care să ne indice variațiile grosimii peretelui în funcție de raportul $\frac{D_{ex}}{S}$. În figura 3 s-a trecut variația gradientului

$$\varphi = \frac{\Delta S}{\Delta D_1 S_1} \text{ în funcție de raportul } \frac{D}{S} \left\{ \varphi = f\left(\frac{D}{S}\right) \right.$$

Să analizăm aceste formule:

D_1 — variația de diametru. Nu poate fi decît pozitivă.

S_1 — peretele nu poate fi decît pozitiv.

ΔS — poate fi negativ sau pozitiv.

Deci semnul lui ΔS este și semnul gradientului. Atît timp cît $\Delta S > 0$ înseamnă că țeava se îngroașă și invers, cînd $\Delta S < 0$ țeava se subțiază.

Cum $D > 0$, $S > 0$, φ poate fi egal cu zero numai cînd ΔS este egal cu zero. Adică, acolo unde $\varphi = 0$ se produce inflexiunea; țeava încetează să se îngroașe și începe să se subțieze, sau invers.

În felul acesta s-a trasat curba *a* pentru primul lot și curba *b* pentru cel de al doilea lot. Ca medie geometrică a celor două curbe s-a trasat curba *c* practic valabilă pentru orice caz.

Din studiul tabloului sau a figurii 3 rezultă că φ scade continuu ca valoare absolută pînă la zero, ceea ce corespunde unui raport $\frac{D \text{ instantaneu}}{S \text{ instantaneu}} = 4{,}5$,

apoi valoarea lui absolută crește la un moment dat chiar foarte puternic, însă valoarea este *negativă*. Astfel, de exemplu, țeava 9×3 are gradientul $\varphi = -32{,}5$ deci această țeavă se va *subția* însă mai puțin decît țeava $10 \times 3{,}5$ a cărei gradient $\varphi = -39$.

Curbele din figura 4 ne dau variația procentuală a grosimii peretelui în funcție de valoarea raportul $\frac{D \text{ instantaneu}}{S \text{ instantaneu}}$. Curba *a* a fost trasată pentru primul lot, curba *b*, pentru al doilea lot, iar curba *c* a fost trasată ca medie

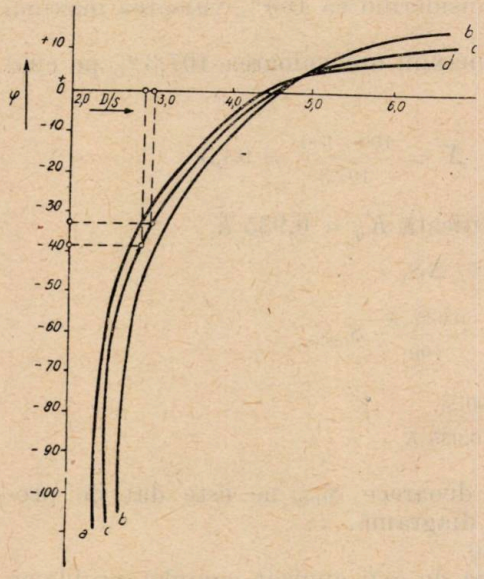


Fig. 3

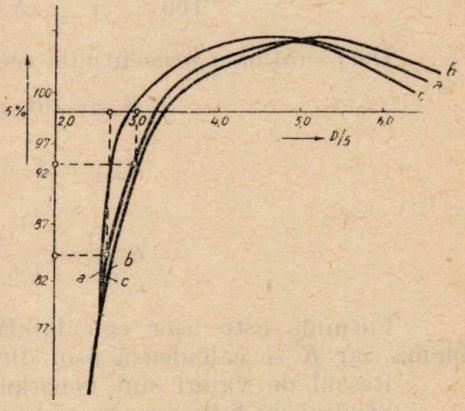


Fig. 4

geometrică, corectată însă de o serie de alte date obținute din trageri din afara loturilor noastre. În amîndouă cazurile, în mod întîmplător (deoarece îngroșarea depinde de dimensiunea la care încep tragerile la gol) valoarea maximă a peretelui a ajuns la 107,3%, ceea ce corespunde unui $\frac{S}{D} = 4{,}5$, deci cînd $S = 0$. Apoi urmează subțierea care cu cît este mai accentuată cu atît raportul $\frac{D}{S}$ este mai mic. Pentru fiecare raport corespunde o dimensiune de perete, exprimată procentual. În toate cazurile pentru ca cele ce se vor stabili să fie valabile, trebuie ca tragerile la gol să înceapă cel tîrziu (optim) de la un diametru egal cu produsul $(4{,}5-5)\, S_{max}$.

În cazul în care tragerea la gol începe la un diametru mai mare, trebuie să ținem seama de îngroșările care au loc astfel ca atunci cînd se atinge diametru $D = (4{,}5-5)\, S_{max}$, peretele să ajungă la valoarea lui maximă care rezultă din calcul.

În cazul în care tragerea la gol începe la un diametru mai mic este necesar ca valoarea peretelui la ultima tragere la dop să fie egală cu va-

loarea pe care ar fi avut-o peretele dacă ar fi fost tras numai la gol. Această observație este foarte importantă.

Pentru a afla subțierea totală procentuală a peretelui (o notăm cu K) facem diferența dintre 107,3%, valoarea maximă a peretelui și cea pe care o are țeava după tragerea finală

$$K = 107{,}3 - X.$$

Pentru ca această diferență procentuală s-o putem introduce în calcul, trebuie să-i aflăm valoarea, considerînd ca 100% valoarea maximă a peretelui.

În momentul de față peretele maxim are valoarea 107,3% pe cînd cel etalon 100%

$$\begin{array}{l} \text{deci,}\ 107{,}3 \ldots\ldots 100 \\ \qquad\quad 100 \ldots\ldots\ldots X \end{array} \qquad X = \frac{100 \cdot 100}{107{,}3} = 93{,}5$$

Deci subțierea procentuală rectificată $K_0 = 0{,}935\ K$

$$S_{max} = S_{final} + \Delta S_1$$

$$S_{max} = S_f + \frac{0{,}935\ K}{100} S_{max},$$

$$S_{max} = \frac{100\ S_f}{100 - 0{,}935\ K}.$$

Formula este ușor calculabilă deoarece S_{final} ne este dat de problemă, iar K se calculează ușor din diagramă.

Restul de valori sînt constante.

Studiul de față nu are pretenția de a fi epuizat complet problema variației grosimii peretelui în cazul tragerii țevilor.

S-a căutat însă găsirea unei relații cu ajutorul căreia să ne putem da seama suficient de precis, față de necesitățile practice, asupra modului în care are loc această variație a grosimii peretelui. Datele obținute pot constitui de asemenea o platformă pentru alte cercetări mai detaliate.

УТОЛЩЕНИЕ И УТОНЧЕНИЕ СТЕНОК СТАЛЬНЫХ ТРУБ (НЕСВАРНЫХ) ПРИ ИХ ПРОТЯЖКЕ БЕЗ ОПРАВКИ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе была сделана попытка установить изменение толщины стен труб в зависимости от изменения отношения $\frac{D}{S}$ (где D — внешний диаметр цельнотянутой трубы, S — толщина стенок трубы).

Экспериментальная часть работы была проведена в заводских условиях.

Удалось установить достаточно точное для производственных нужд соотношение, дающее количественное и качественное изменение толщины стенок труб.

ÉPAISSISSEMENT ET AMINCISSEMENT DES PAROIS DES TUBES EN ACIER (SANS SOUDURE) PAR SUITE DE LEUR ÉTIRAGE « À VIDE »

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, on a cherché à établir les variations d'épaisseur des parois en fonction des variations du rapport $\frac{D}{S}$ (D = diamètre extérieur du tube étiré ; S = épaisseur de la paroi du tube), pour lesqueles a lieu l'amincissement ou l'épaississement de la paroi des tubes en acier, étirés à froid et « à vide ».

La partie expérimentale a été exécutée dans les conditions de l'usine.

On a réussi à déterminer une relation suffisamment précise pour les besoins industriels, pouvant donner la variation de l'épaisseur des parois, tant qualitativement que quantitativement.

CONTRIBUŢII LA STABILIREA UNEI METODE DE CALCUL A CAPACITĂŢII MAŞINILOR DE MĂCINARE

DE

I. HUBER PANU şi EMIL POPA

Cantitatea de materii minerale care se sfărîmă în fiecare an depăşeşte un miliard de tone, iar o mare parte din această cantitate se macină pînă la dimensiunile pulberilor fine, operaţie care se execută în cea mai mare parte în mori cu bile. Ţinînd seamă de consumul specific mediu de energie la măcinare se poate aprecia la peste 10 miliarde kWh consumul anual de energie folosită pentru măcinarea în mori. Se vede dar ce importanţă prezintă, chiar numai din punct de vedere energetic, studiul proceselor şi maşinilor de măcinare.

În instalaţiile de prepararea minereurilor, în special în cele de flotaţie, costul sfărîmării reprezîntă capitolul cel mai important al cheltuielilor de funcţionare ale întregii instalaţii, iar cheltuielile de investiţie, aferente secţiei de sfărîmare şi măcinare, reprezintă de asemenea un procent important din valoarea investiţiilor necesare construirii acestor instalaţii.

Printre numeroasele probleme care se pun în domeniul măcinării materiilor minerale este şi aceea a stabilirii unei metode raţionale de calcul a capacităţii celor mai importante maşini de măcinare, adică în primul rînd a morilor cu bile şi în al doilea rînd a morilor cu bare. Determinarea corectă a dimensiunilor principale pe care trebuie să le aibă aceste maşini pentru a satisface anumite condiţii de măcinare prescrise (capacitate, fineţea produsului etc.) depinde de o raţională soluţionare a problemei enunţate.

În cele ce urmează vom căuta a aduce o contribuţie la stabilirea unei metode raţionale de calcul a capacităţii maşinilor de măcinare menţionate.

În acest scop vom lua mai întîi în considerare principalii factori care influenţează capacitatea de prelucrare a morilor cu bile şi a celor cu bare.

Vom grupa acești factori în următoarele trei categorii :

1. Factori caracteristici mașinii de măcinare, cuprinzînd tipul constructiv al mașinii și dimensiunile ei principale (diametru și lungime).

2. Factori caracteristici materialului supus sfărîmării și produsului rezultat, cuprinzînd rezistența la măcinare a materialului, granulometria materialului de alimentare și a produsului măcinării.

3. Factori caracterizînd condițiile de funcționare ale mașinii, cuprinzînd încărcătura de bile sau de bare, dimensiunile acestor corpuri de măcinare, turația morii, încărcătura de circulație, raportul apă-solid în moară în cazul cînd măcinarea se face cu apă etc.

Influența ultimei categorii de factori asupra capacității morilor a făcut obiectul a numeroase studii care au stabilit, pentru fiecare din acești factori, limitele între care se obțin rezultate optime de măcinare. Aceasta permite ca la proiectarea instalației de măcinare să se adopte, pentru această categorie de factori valori în limitele respective, iar la punerea în funcție a instalației, printr-un reglaj realizabil în oarecare limite, să se atingă condiții cît mai apropiate de cele optime.

Spre deosebire de factorii din ultima categorie, aceia din primele două categorii, pe lîngă că au o influență foarte mare asupra capacității mașinii de măcinare, nu sînt susceptibili de modificări la o mașină în funcție într-un flux tehnologic prescris.

Din aceste motive, metoda de dimensionare a mașinilor de măcinare, fără a neglija factorii din ultima categorie, trebuie să se bazeze, în primul rînd, pe influența primelor două categorii de factori asupra capacității acestor mașini.

I. BAZELE TEORETICE ALE METODEI

1. *Stabilirea formulei capacității morilor.* Ne propunem a stabili o expresie care să permită calculul capacității Q_1 t/oră a unei mori M_1, de un anumit tip și de dimensiuni cunoscute, care urmează să sfărîme un material m_1 de la o granulometrie cunoscută la o granulometrie prescrisă. Condițiile granulometrice în care urmează să se facă sfărîmarea le desemnăm cu indicele 1, iar diametrul interior și lungimea interioară a morii prin D_1 și L_1.

Putem admite că întotdeauna ne este cunoscută capacitatea Q_2 a unei alte mori M_2, de același tip, care sfărîmă un alt material m_2 în alte condiții granulometrice, desemnate în cele ce urmează prin indicele 2. Notăm cu D_2 și L_2 diametrul interior și lungimea interioară a morii M_2.

Întrucît în domeniul măcinării se poate considera valabilă legea lui Rittinger, vom aplica această lege care se poate exprima prin relația

$$E = KK'Q\,\Delta s, \tag{1}$$

în care E este energia consumată pentru măcinare, Q cantitatea de material sfărîmată, Δs creșterea suprafeței specifice a materialului prin sfărîmare, K un coeficient care depinde de rezistența la sfărîmare a materialului și K' un coeficient depinzînd de mașina de sfărîmare folosită.

Aplicînd relația (1) la moara M_2 putem scrie

$$E_2 = K_2 K_2' Q_2 \Delta s_2, \tag{2}$$

în care indicele 2, care afectează notațiile, arată că acestea se referă la moara M_2, lucrînd cu materialul m_2 în condițiile granulometrice 2.

Aplicînd relația (1) la aceeași moară M_2 în ipoteza că ar lucra cu materialul m_1 în condițiile granulometrice 1 obținem

$$E_2 = K_1 K_2' Q_{12} \Delta s_1, \tag{3}$$

în care K_1 este coeficientul de rezistență la sfărîmare corespunzător materialului m_1, Δs_1 creșterea de suprafață specifică corespunzătoare condițiilor granulometrice 1 și Q_{12} capacitatea morii M_2 lucrînd cu materialul m_1 în condițiile granulometrice 1.

Se știe că între dimensiunile unei mori (diametrul interior D și lungimea interioară L) și capacitatea ei există relația

$$Q = cD^{2,6}L, \tag{4}$$

în care c este o constantă depinzînd de materialul care se sfărîmă și de condițiile granulometrice de sfărîmare.

Pe baza acestei relații se poate deduce raportul între capacitățile Q_1 și Q_{12} ale celor două mori M_1 și M_2 de același tip, lucrînd cu același material m_1 în aceleași condiții granulometrice 1

$$\frac{Q_1}{Q_{12}} = \frac{D_1^{2,6} L_1}{D_2^{2,6} L_2}. \tag{5}$$

Din relațiile (2), (3) și (5) se deduce

$$Q_1 = Q_2 \frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \frac{D_1^{2,6} L_1}{D_2^{2,6} L_2}. \tag{6}$$

Cu această formulă se poate calcula capacitatea Q_1 a unei mori care urmează a sfărîma un material oarecare în condiții granulometrice prescrise, în funcție de dimensiunile morii și invers, se pot determina dimensiunile D_1 și L_1 ale morii necesară sfărîmării, în funcție de capacitatea prescrisă. În ambele cazuri este necesar să se determine raportul $\frac{K_2}{K_1}$, pe care-l numim indicele relativ de măcinare al materialului de măcinat și raportul dintre creșterea suprafeței specifice în condițiile granulometrice în care lucrează moara de referință și creșterea suprafeței specifice corespunzătoare condițiilor granulometrice în care urmează să lucreze moara noastră.

Se recomandă să se aleagă ca moară de referință aceea care sfărîmă în condițiile granulometrice cele mai apropiate de moara a cărei capacitate se calculează.

Formula (6) permite să se rezolve diferite probleme în legătură cu capacitatea morilor, printre care și problema care se pune frecvent în

practică, de a determina capacitatea unei mori lucrînd cu un anumit material. în anumite condiții granulometrice, cînd se cunoaște capacitatea aceleași mori lucrînd cu alt material în alte condiții granulometrice. În acest caz se aplică formula

$$Q_1 = Q_2 \frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \tag{6'}$$

dedusă din formula (6).

Pe o cale analoagă acelei folosite la stabilirea formulei (6) pentru calculul capacității morilor cu bile și a celor cu bare, se pot stabili formule pentru calculul capacității altor mașini de măcinare utilizînd relațiile (2) și (3) de mai sus și o relație, analoagă relației (4), exprimînd dependența capacității mașinii respective de dimensiunile ei.

Pentru aplicarea formulei (6) este necesar să se determine creșterile de suprafață specifică în cele două condiții diferite de măcinare precum și indicele relativ de măcinare.

Vom arăta metodele pe care le propunem pentru determinarea acestor mărimi.

2. *Determinarea suprafeței specifice.* Există mai multe metode experimentale pentru determinarea suprafeței specifice. Unele se bazează pe determinarea compoziției granulometrice a materialului, altele pe determinarea permeabilității lui față de fluide, altele pe determinarea adsorbției la suprafața materialului sau a vitezei de dizolvare a acestuia, altele pe determinarea forței magnetice coercitive etc.

Întrucît pentru practica curentă de dimensionare a morilor nu putem recomanda decît metode rapide și care nu necesită aparatură specială vom propune o metodă bazată pe determinarea compoziției granulometrice a materialului.

Pentru calculul suprafeței specifice a unui material cu granulometrie cunoscută propunem folosirea formulei pe care am stabilit-o într-o lucrare anterioară [1]

$$s = \frac{\alpha}{\gamma \Sigma \Delta z_i} \sum_{i=1}^{n} \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i+1} - x_i} \Delta z_i, \tag{7}$$

în care

x_i, x_{i+1} sînt dimensiunile care limitează o clasă granulometrică oarecare din material,

Δz_i este greutatea (în unități de greutate sau în procente de greutate) a clasei respective,

γ este greutatea specifică a materialului,

α este coeficient de formă a grăunților egal cu 6 pentru sfere și cuburi. Pentru grăunți de formă neregulată recomandăm a se lua $\alpha = 10$.

Cu această formulă se poate calcula suprafața specifică a întregului material sau a unei grupe de clase din acel material, după limitele care se iau pentru sumele din formulă.

Din formulă (7) rezultă formula de calcul a suprafeței întregului material sau unui grup de clase din material

$$S = \frac{\alpha}{\gamma} \frac{G}{\sum_{i=1}^{n} \Delta z_i} \sum_{i=1}^{n} \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i+1} - x_i} \Delta z_i \qquad (8)$$

în care G este, în primul caz, greutatea întregului material, iar în al doilea caz, greutatea grupului de clase considerat din acel material. Se observă că atunci cînd Δz_i se exprimă în unități de greutate și nu în procente de greutate, avem $G = \sum_{i=1}^{n} \Delta z_i$.

După cum am arătat altădată [1] formula (7) dă rezultate mai

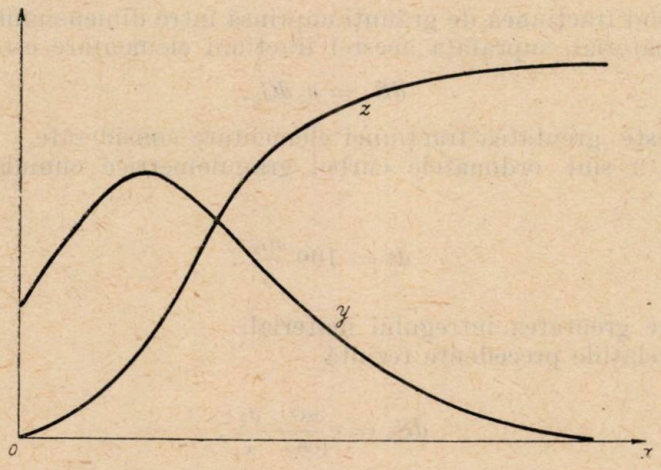


Fig. 1. — Curbele granulometrice $y = f(x)$ și $z = F(x)$

exacte decît celelalte formule folosite pentru calculul suprafeței specifice pe baza compoziției granulometrice.

Este evident însă că exactitatea rezultatelor obținute prin aplicarea formulei depinde de exactitatea cu care se cunoaște granulometria materialului. Experimental, prin mijloace foarte simple (analiză de cernere), se poate determina cu suficientă exactitate granulometria materialului mai mare de 74μ, care este dimensiunea celor mai fine site folosite curent la analize de cernere. Cu ajutorul unor site de laborator mai fine — de care nu se dispune însă întotdeauna — și mai frecvent folosind metode de clasare în fluide, se poate determina granulometria materialului mai fin de 74μ. Întrucît aplicarea metodelor de analiză granulometrică a materialului fin necesită timp îndelungat care nu este compensat printr-o exactitate mare a determinărilor, vom recomanda o metodă de calcul a suprafeței specifice a materialului fin care se poate aplica mai ușor și într-un timp mai scurt.

Mai înainte, vom stabili formula generală care dă suprafața specifică a unui material presupunînd că se cunoaște curba lui granulometrică. Vom presupune deci că se cunoaște, fie curba granulometrică cumulativă a trecerilor $z = F(x)$, fie curba de repartiție granulometrică $y = f(x)$, care este curba diferențială a celei dintîi (fig. 1).

Vom admite o repartiție continuă a diametrelor grăunților care compun materialul și aceleași valori (medii) pentru greutatea specifică γ și pentru coeficientul de formă α a tuturor grăunților care constitue materialul considerat.

Pornind de la relația de definiție a suprafeței specifice a unui grăunte de diametru mediu x

$$s_x = \frac{\alpha}{\gamma \cdot x}$$

și considerînd fracțiunea de grăunți cuprinsă între dimensiunile x și $x+dx$ dintr-un material, suprafața acestei fracțiuni elementare este

$$dS_x = s_x \, dG_x,$$

unde dG_x este greutatea fracțiunei elementare considerate.

Dacă z sînt ordonatele curbei granulometrice cumulative putem scrie

$$dz = 100 \frac{dG_x}{G},$$

unde G este greutatea întregului material.

Din relațiile precedente rezultă

$$dS_x = \frac{\alpha G}{100\gamma} \frac{dz}{x}.$$

Suprafața clasei de grăunți de dimensiuni cuprinse între x_1 și x este deci

$$S_{x_1-x_2} = \frac{\alpha G}{100\gamma} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dz}{x} \tag{9}$$

iar suprafața specifică a acelorași clase de grăunți este

$$s_{x_1-x_2} = \frac{\alpha}{\gamma (z_2 - z_1)} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dz}{x}, \tag{10}$$

sau

$$s_{x_1-x_2} = \frac{\alpha}{\gamma (z_2 - z_1)} \int_{x_1}^{x_2} \frac{y}{x} \, dx \tag{11}$$

în cazul cînd se ia în considerare curba de repartiție granulometrică $y = f(x)$.

Suprafața specifică a întregului material este

$$s_t = \frac{\alpha}{100\,\gamma}\int_{x_0}^{x_n} \frac{y}{x}\,dx, \tag{12}$$

unde x_0 și x_n sînt dimensiunile minimă și maximă între care sînt cuprinși grăunții care-l constituie.

În cazul cînd se cunoaște curba de repartiție granulometrică, nu însă și ecuația ei, calculul suprafețelor specifice cu formulele (11) și (12) se poate face prin integrare grafică.

Această operație se poate însă evita căci, după cum am arătat mai înainte, ne interesează să stabilim o metodă de calcul a suprafeței specifice numai pentru fracțiunea fină a materialului considerat, adică pentru fracțiunea cu diametre mai mici decît δ ($\delta \leqslant 74\mu$). Pentru această fracțiune vom putea găsi ecuațiile curbelor granulometrice z și y folosind formula lui Gaudin a cărei valabilitate a fost verificată experimental în mai multe cazuri pentru fracțiunea fină a curbelor granulometrice.

Ecuația lui Gaudin a fost utilizată și de B o n d [2], [3] pentru calculul suprafeței materialelor fine. În cele ce urmează printr-o metodă simplă vom stabili formula de calcul a suprafeței specifice a fracțiunilor fine.

Ecuația lui Gaudin este

$$u = ax^b, \tag{13}$$

unde u este greutatea procentuală a clasei de grăunți avînd diametre cuprinse între x și $x\sqrt{2}$, adică corespunzînd unei clase a scării Tyler, a și b sînt două constante caracteristice materialului.

Mai general vom nota cu r rația progresiei geometrice pe care o constituie diametrele succesive care delimitează diferitele clase de grăunți (în cazul scării Tyler $r = \sqrt{2}$), iar cu a și b constantele din formula lui Gaudin, corespunzătoare acestei rații.

Ținînd seama de semnificația curbei granulometrice cumulative a trecerilor, ecuația (13) se mai poate scrie

$$z_{rx} - z_x = ax^b. \tag{13'}$$

Considerînd grăunții mai mici decît x ai materialului separați în clase succesive delimitate prin diametrele x, $\frac{x}{r}$, $\frac{x}{r^2}$, ..., $\frac{x}{r^n}$ și scriind relația (13') pentru fiecare clasă avem

$$z_x - z_{\frac{x}{r}} = a\frac{x^b}{r^b}$$

$$z_{\frac{x}{r}} - z_{\frac{x}{r^2}} = a\frac{x^b}{r^{2b}}$$

. . . . . .

$$z_{\frac{x}{r^{n-1}}} - z_{\frac{x}{r^n}} = a\frac{x^b}{r^{nb}}.$$

Prin însumare obţinem

$$z_x - z_{\frac{x}{r^n}} = ax^b \left(\frac{1}{r^b} + \frac{1}{r^{2b}} + \ldots + \frac{1}{r^{nb}} \right).$$

La limită, pentru $n \to \infty$, relaţia precedentă devine

$$z = \frac{a}{r^b - 1} x^b \,. \tag{14}$$

Aceasta este ecuaţia curbei granulometrice cumulative a trecerilor corespunzătoare ecuaţiei lui Gaudin (13).

Folosind ultima ecuaţie se deduce procentul de material $z_2 - z_1$ cuprins între două dimensiuni oarecare x_1 şi x_2

$$z_2 - z_1 = \frac{a}{r^b - 1} \left(x_2^b - x_1^b \right). \tag{15}$$

Tot din ecuaţia (14), prin derivare, se poate deduce ecuaţia curbei de repartiţie granulometrică

$$y = \frac{ab}{r^b - 1} x^{b-1}, \tag{16}$$

corespunzătoare ecuaţiei lui Gaudin (13).

Făcînd aplicarea formulei (11) stabilite mai înainte şi ţinînd seama de ecuaţiile (15) şi (16) obţinem expresia suprafeţei specifice a clasei de grăunţi de dimensiuni cuprinse între x_1 şi x_2

$$s_{x_1 - x_2} = \frac{\alpha b}{\gamma \left(x_2^b - x_1^b \right)} \int_{x_1}^{x_2} x^{b-2} \, dx,$$

sau

$$s_{x_1 - x_2} = \frac{\alpha b}{\gamma (b-1)} \frac{x_2^{b-1} - x_1^{b-1}}{x_2^b - x_1^b} \,. \tag{17}$$

Suprafaţa $S_{x_1 - x_2}$ a aceleiaşi clase de grăunţi este

$$S_{x_1 - x_2} = s_{x_1 - x_2} \, (z_2 - z_1) \frac{G}{100},$$

adică

$$S_{x_1 - x_2} = \frac{\alpha a b G}{100 \gamma (b-1)(r^b - 1)} \left(x_2^{b-1} - x_1^{b-1} \right). \tag{18}$$

W e i n i g şi alţii au arătat că măcinarea în mori cu bile şi bare nu coboară sub o anumită dimensiune ε a particulelor ($\varepsilon = 0{,}7 - 0{,}818$ μ) adică producerea de particule mai fine decît ε nu se datoreşte unui consum de energie, ci rezultă numai prin punerea în libertate a particulelor de

aceste dimensiuni preexistente în materialul supus măcinării. Numeroase încercări experimentale au arătat că la măcinarea în mori cu bile la dimensiunea de circa 1—2 mm se pune în libertate tot materialul mai fin decît ε căci, prelungind apoi măcinarea oricît de mult, proporția de material mai fin decît ε practic, nu mai crește.

Ținînd seama de această constatare vom calcula suprafața specifică a diferitelor materiale fără a lua în considerare și fracțiunea cu dimensiuni mai mici decît ε, deoarece ne interesează numai creșterea de suprafață a materialului pentru care se consumă energie.

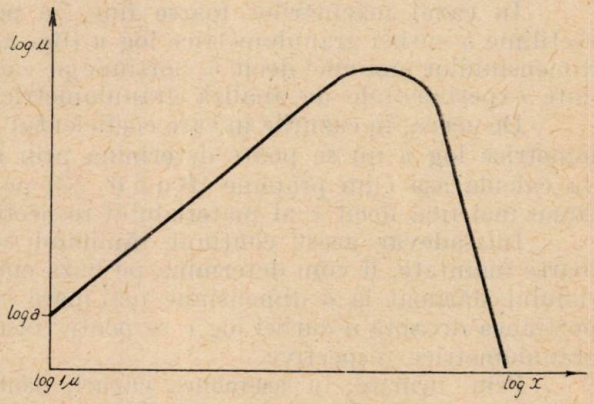


Fig. 2. — Curba granulometrică log u.

Pe baza celor arătate mai sus propunem următoarea metodă de calcul a suprafețelor specifice necesare calculului capacității morilor cu bile și bare :

Folosind formula (8) se va calcula suprafața fracțiunii materialului care are dimensiuni mai mari decît δ (de obicei $\delta = 74\mu$) adică a fracțiunii a cărei granulometrie se poate determina cu suficientă exactitate prin analize de cernere și eventual prin alte mijloace experimentale de care dispunem.

Folosind formula (18) se va calcula suprafața fracțiunii materialului de dimensiuni cuprinse între δ și ε.

Suprafața specifică a materialului se obține făcînd raportul dintre suma suprafețelor acestor două fracțiuni și suma greutăților lor.

În cazul cînd materialul conține o proporție mică de fracțiune cu dimensiuni cuprinse între δ și ε, se poate calcula cu formula (7) suprafața specifică a întregului material. În acest caz, se cuprinde în termenii sumei din formula (7) și termenul corespunzător clasei granulometrice $\delta - \varepsilon$. Eroarea care se face folosind această ultimă metodă, care are avantajul că este mult mai simplă și mai rapidă, este cu atît mai mică cu cît fracțiunea de dimensiuni cuprinse între δ și ε în materialul respectiv este mai mică.

Pentru aplicarea formulei (18) este necesar să se determine pe cale experimentală constantele a și b.

În acest scop, cu datele obținute la analiza granulometrică a materialului, se reprezintă (fig. 2) în coordonate logaritmice funcțiunea (13). Întrucît din (13) se deduce

$$\log u = \log a + b \log x$$

rezultă că, în această reprezentare grafică, fracțiunile fine ale materialului

vor fi reprezentate printr-o dreaptă a cărui coeficient unghiular este constanta b căutată, a cărei valoare poate fi deci ușor determinată.

Coeficienul a se calculează cu formula

$$a = \frac{u_\delta}{\delta^b} \tag{19}$$

care rezultă din (13) și unde u_δ este dat de analiza granulometrică.

În cazul măcinărilor foarte fine, se poate întîmpla ca porțiunea rectilinie a curbei granulometrice log u (fig. 2) să se găsească în domeniul dimensiunilor mai mici decît δ, porțiune pe care nu o putem trasa neavînd date experimentale de analiză granulometrică.

De aceea, în cazurile în care coeficientul unghiular b al curbei granulometrice log u nu se poate determina prin metoda dată mai sus, el se va calcula așa cum propune B o n d [3] pe baza conținutului de fracțiune mai fină decît ε al materialului respectiv.

Într-adevăr acest conținut rămînînd constant, chiar la măcinări foarte înaintate, îl vom determina pe baza curbei granulometrice a materialului sfărîmat la o dimensiune mai mare (1—2 mm), căci în acest caz porțiunea dreaptă a curbei log u se poate trasa pe baza datelor analizelor granulometrice respective.

Prin urmare, în asemenea cazuri, pentru a determina constantele a și b ale curbei granulometrice corespunzătoare măcinării la finețea dorită, vom proceda după cum urmează :

Vom determina constantele a' și b', corespunzătoare curbei granulometrice a materialului sfărîmat la o dimensiune mai mare (de 1—2 mm) aplicînd metoda dată mai sus. Folosind ecuația (15) vom calcula procentul $z'_\delta - z'_\varepsilon$ al fracțiunii cuprinse între dimensiunile δ și ε din materialul astfel sfărîmat

$$z'_\delta - z'_\varepsilon = \frac{a'}{r^{b'} - 1} (\delta^{b'} - \varepsilon^{b'}).$$

Procentul z'_δ de material mai mic decît δ fiind cunoscut prin analiza de cernere, din ecuația precedentă se deduce procentul z'_ε de material mai fin decît ε.

Materialul măcinat la finețea dorită avînd același procent z_ε de material mai fin decît ε (adică $z_\varepsilon = z'_\varepsilon$) și cunoscînd prin analiza de cernere a acestui material procentul z_δ de material mai mic decît δ, prin diferență obținem valoarea lui $z_\delta - z_\varepsilon$, corespunzătoare materialului măcinat la finețea dorită.

Calculînd constanta a cu formula (19) și aplicînd formula (15) obținem ecuația

$$z_\delta - z_\varepsilon = \frac{u_\delta}{\delta^b (r^b - 1)} (\delta^b - \varepsilon^b) \tag{20}$$

în care singura necunoscută este b.

Rezolvarea acestei ecuații se poate face grafic scriindu-o sub forma

$$r^b = \frac{z_\delta - z_\varepsilon + u_\delta}{z_\delta - z_\varepsilon} - \frac{u_\delta}{z_\delta - z_\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right)^b \tag{21}$$

și observînd că b este dat de intersecția curbelor de mai jos, trasate într-un sistem de coordonate $Y-b$

$$Y = r^b \tag{22}$$

$$Y = \frac{z_\delta - z_\varepsilon + u_\delta}{z_\delta - z_\varepsilon} - \frac{u_\delta}{z_\delta - z_\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right)^b. \tag{22'}$$

Este însă mult mai ușor să se calculeze b cu formula

$$b = \frac{\log (z_\delta - z_\varepsilon + u_\delta) - \log (z_\delta - z_\varepsilon)}{\log r}, \tag{23}$$

care se deduce din relația (21) unde se neglijează termenul al doilea din membrul doi, deoarece acesta este întotdeauna foarte mic. Eroarea care se face folosind formula (23) este admisibilă.

3. *Determinarea indicelui relativ de măcinare.* Metoda de determinare a indicelui relativ de măcinare pe care o propunem se bazează pe aplicarea formulei (6′) în cazul unei mori de laborator, lucrînd succesiv cu o probă de material m_1 și o probă de material m_2. Din formula (6′) se deduce

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_1 \Delta s_1}{Q_2 \Delta s_2} = \frac{\Delta S_1}{\Delta S_2}, \tag{24}$$

unde ΔS_1 și ΔS_2 reprezintă creșterile de suprafață produse prin măcinarea probei de material m_1, respectiv m_2, corespunzătoare aceleiași cantități de energie consumate.

Indicele relativ de măcinare $\frac{K_2}{K_1}$ poate suferi oarecari variații, la același material, în funcție de finețea măcinării. Pentru a determina valoarea lui corespunzătoare fineței la care se va face măcinarea în practică, măcinările în moara de laborator se vor face pînă la finețe de măcinare cît mai apropiate de acelea ale produselor măcinării materialelor m_1, respectiv m_2, în morile industriale M_1 și M_2. În fiecare caz, se va raporta creșterea de suprafață realizată prin măcinare la energia consumată. Pentru a evita măsurarea energiei consumate, se poate lua ca unitate de energie consumată aceea corespunzătoare unei rotații a morii și înregistra numărul de rotații ale acesteia.

Operația constă în măcinarea într-o moară de laborator a unor probe în cantități cunoscute (putînd fi egale) din cele două materiale sfărîmate în prealabil la 3—5 mm. Măcinarea se face la diverse intervale de timp, înregistrîndu-se de fiecare dată numărul de rotații ale morii.

De fiecare dată, se face analiza de cernere a materialului de alimentare a morii și a produselor măcinării și se calculează creșterea de supra-

faţă rezultată prin măcinare, folosind metodele arătate anterior. Raportînd în fiecare caz, creşterea de suprafaţă la numărul de rotaţii respectiv se obţin valorile ΔS_1 şi ΔS_2 care permit calculul indicelui relativ de măcinare cu formula (24).

II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Pentru verificarea metodei s-au făcut încercări de măcinare cu mai multe minereuri la diferite fineţe.

În toate cazurile, probele supuse măcinării au fost sfărîmate în prealabil sub 3 mm. Pentru acelaşi minereu, toate probele de alimentare au avut riguros aceeaşi granulometrie. Măcinarea s-a făcut într-o moară cu bile de laborator cu dimensiuni interioare de 145 × 260 mm cu suprafaţa interioară netedă, avînd 100 rotaţii pe minut şi lucrînd cu o încărcătură de 4 kg de bile. Raportul apă solid a fost de 1 : 1. Cantitatea de minereu folosită la o măcinare a fost de 200 g. Pentru a varia fineţea măcinării s-a variat durata de măcinare între 3, 5,7 şi 10 minute.

În toate cazurile s-a calculat suprafaţa atît a materialului de alimentare a morii cît şi a produselor măcinării, cu formula (8) pentru clasele de dimensiuni mai mari de 74 microni şi cu formula (18) pentru clasa cuprinsă între 74 şi 0,818 microni.

Pentru a obţine rezultate cît mai corecte, este necesar ca operaţiile de laborator şi cele de trasare a curbelor granulometrice să se facă cu deosebită precauţie. În cazul cînd în laborator nu se dispune de serii de site după scara Tyler, se vor folosi sitele cele mai apropiate de această scară. Pentru dimensiuni foarte mici se folosesc, dacă este nevoie, analize de mîluri. Cu rezultatele obţinute la analiza de cernere se trasează curbele cumulative (ale trecerilor sau refuzurilor) din care apoi se citesc procentele în greutate ale claselor corespunzătoare scării Tyler.

Dăm ca exemplu încercările efectuate cu o probă de cuarţ de la Bouţari.

Analizele granulometrice, după scara Tyler, ale materialului de alimentare şi produselor măcinării sînt redate în tabloul nr. 1. Cu datele din tablou s-au trasat curbele granulometrice simple, în coordonate logaritmice (fig. 3). Examinînd curba I din figură, corespunzătoare materialului înainte de măcinare, se poate vedea că această curbă este aproape dreaptă pentru fracţiunea mai fină decît 833 μ. Considerînd segmentul acestei drepte cuprins între abscisele 833 μ şi 208μ, coeficientul unghiular al dreptei este

$$b = \frac{\log 11 - \log 2{,}25}{\log 833 - \log 208} = 1{,}14.$$

Procentul de material din clasa 104—74 microni, rezultat din curbă, este

$$u_{74} = 0{,}676 \ \%.$$

Tabloul nr. 1

Cuarț de la Bouțari. Analize granulometrice

Dimensiuni		Alimentare			Măcinare 3 min			Măcinare 5 min			Măcinare 7 min			Măcinare 10 min		
		Greutatea %			Greutatea %			Greutatea %			Greutatea %			Greutatea %		
μ	log. dimensiunilor	cumulată	simplă	log u	cumulată	simplă	log u	cumulată	simplă	log u	cumulată	simplă	log u	cumulată	simplă	log u
2 362	3,373	21,50	21,50	1,332	1,80	1,80	0,255	0,50	0,50	—	—	—	—	—	—	—
1 666	3,221	48,00	26,50	1,423	7,00	5,20	0,716	1,50	1,00	—	—	—	—	—	—	—
1 178	3,071	66,50	18,50	1,267	12,50	5,50	0,740	5,00	3,50	0,544	0,80	0,80	—	—	—	—
833	2,920	77,50	11,00	1,041	30,50	10,00	1,255	10,50	5,50	0,740	1,50	0,70	—	—	—	—
589	2,770	85,00	7,50	0,875	41,50	11,00	1,041	17,50	7,00	0,845	3,00	1,50	0,176	0,25	0,25	—
417	2,620	90,00	5,00	0,698	51,50	9,50	0,977	28,00	10,50	1,021	8,50	5,50	0,740	2,00	1,75	0,243
295	2,469	93,25	3,25	0,511	63,00	12,00	1,079	43,50	15,50	1,190	22,50	14,00	1,146	4,50	2,50	0,397
208	2,318	95,50	2,25	0,352	71,50	8,50	0,929	56,50	13,00	1,113	38,00	15,50	1,190	15,50	11,00	1,041
147	2,167	96,75	1,25	0,096	78,50	7,00	0,845	66,00	9,50	0,977	53,50	15,50	1,190	29,00	13,50	1,130
104	2,017	98,00	1,25	0,096	83,50	5,00	0,698	74,00	8,00	0,903	66,50	13,00	1,113	44,50	15,50	1,190
74	1,869	98,62	0,62	—	87,50	4,00	0,602	80,50	6,50	0,812	75,30	8,80	0,944	58,00	13,50	1,130
52	1,716	100,00	1,38	—	91,50	4,00	0,602	87,00	6,50	0,812	82,00	6,70	0,826	71,00	13,00	1,113
37	1,568			—	94,50	3,00	0,477	91,50	4,50	0,653	88,00	6,00	0,778	82,00	11,00	1,041
20	1,301				98,35	3,85	0,585	96,94	5,44	0,735	95,28	7,28	0,862	93,02	11,02	1,041
$\leqslant 20$					100,00	1,65		100,00	3,06		100,00	4,72		100,00	6,98	—

Constanta a are valoarea

$$a = \frac{u_{74}}{74^b} = \frac{0{,}676}{74^{1{,}14}} = 0{,}0049.$$

Procentul de material cuprins între 74 μ şi 0,818 μ se calculează cu formula (15)

$$z_{74} - z_{0.818} = \frac{0{,}0049}{(\sqrt{2})^{1.14}-1}\,(74^{1.14} - 0{,}818^{1.14}) = 1{,}36\%.$$

Întrucît procentul de material mai mic decît 74 μ găsit prin analiza

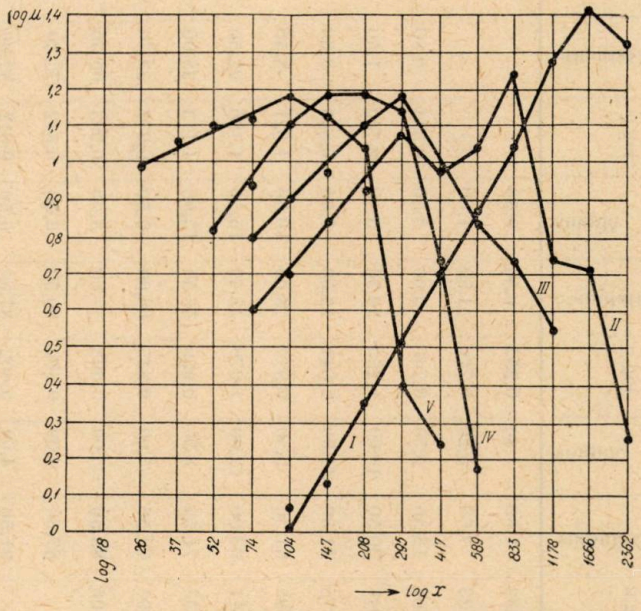


Fig. 3. — Cuarţ de Bouţari. Curbe granulometrice.
I. Alimentare < 3 mm, II. Măcinat 3 min, III. Măcinat 5 min, IV. Măcinat 7 min, V. Măcinat 10 min.

de cernere este 1,38% foarte apropiat de 1,36%, rezultă că procentul de material mai mic decît 0,818 μ este practic egal cu zero.

Suprafaţa totală a materialului de dimensiuni mai mari decît 74 microni se calculează cu formula (8). Pentru uşurinţa calculului se poate folosi tabloul nr. 2 în care, în coloana a 2-a, sînt date suprafeţele specifice ale claselor cuprinse între 3,327 — 0,074 mm. Pentru a afla suprafaţa totală a materialului > 0,074 mm se înmulţesc valorile din coloana a 2-a (tabloul nr. 2) cu greutăţile Δz_i, exprimate în procente din tot materialul, ale claselor respective, şi se face suma. Această operaţie este redată în tabloul nr. 3.

Deci suprafața totală a claselor 3—0,074 mm din 100 grame material este 3 824 cm².

Tabloul nr. 2

Suprafețele specifce ale claselor mai mari decît 0,074 mm*)

Clasele din scara Tyler în microni $x_{i+1} - x_i$	Suprafața specifică în cm²/g $s = \frac{\alpha}{\gamma} \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i\times 1} - x_i}$
3 327—2362	13,3
2 362—1666	18,4
1 666—1178	26,3
1 178— 833	37,2
833— 589	52,6
589— 417	74,6
417— 295	105,2
295— 208	147,4
208— 147	210,4
147— 104	298,4
104— 74	427,8

*) Suprafețele specifice s-au calculat pentru valori $\alpha = 10$ și $\gamma = 2{,}7$. Pentru minereuri cu alte greutăți specifice, valorile suprafețelor din tablou se înmulțesc cu raportul $\frac{\gamma}{2{,}7}$

Tabloul nr. 3

Valorile suprafețelor claselor mai mari de 74 μ pentru cuarț Boutari

Clasa, microni	Suprafața specifică cm²/g	Δz_i %	Suprafața totală cm²
3 000—2 362	13,9	21,50	299
2 362—1 666	18,4	26,50	486
1 666—1 178	26,3	18,50	486
1 178— 833	37,2	11,00	409
833— 589	52,6	7,50	394
589— 417	74,6	5,00	373
417— 295	105,2	3,25	342
295— 208	147,4	2,25	331
208— 147	210,4	1,25	264
147— 104	298,4	1,25	375
104— 74	427,8	0,62	265
		Suma : 98,62	3 824

Suprafața totală a clasei 74—0,818 microni, din 100 grame material, calculată cu formula (18) este

$$S_{74-0.818} = \frac{10 \times 0{,}0049 \times 1{,}14}{2{,}7 \times 0{,}14 \times 0{,}483} (74^{0{,}14} - 0{,}818^{0{,}14})\, 10^4 = 3\,160 \text{ cm}^2.$$

Suprafața totală a materialului cuprins între 3 000 și 0,818 microni, din 100 grame material, este : 3 824 + 3 160 = 6 984 cm².

Suprafaţa specifică a aceluiaşi material este

$$s = \frac{S}{G} = \frac{6\,984}{100} = 69{,}84 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

În cazul acestui material, observînd că procentul fracţiunii cu dimensiuni cuprinse între 74μ şi 0,818μ este 1,36%, deci mic, calculul suprafeţei lui specifice se poate face aplicînd formula (7) pentru întregul material (inclusiv clasa 74μ — 0,818μ).

În acest mod, mai puţin exact dar mult mai simplu şi rapid decît acela folosit mai sus, se găseşte $s = 69{,}25$ cm ^{2}/g, adică o valoare foarte apropiată de 69, 84 cm^2/g, cît s-a găsit folosind prima metodă de calcul.

Folosind prima metodă aplicată mai sus s-au calculat suprafeţele specifice ale produselor măcinării.

Tabloul nr. 4

Cuarţ Boţari

Seria de site μ	Material de alimentare	Măcinat 3 min	Măcinat 5 min	Măcinat 7 min	Măcinat 10 min
	%	%	%	%	%
2 362	21,50	1,80	0,50	—	—
1 666	26,50	5,20	1,00	—	—
1 178	18,50	5,50	3,50	0,80	—
833	11,00	18,00	5,50	0,70	—
589	7,50	11,00	7,00	1,50	0,25
417	5,00	9,50	10,50	5,50	1,75
295	3,25	12,00	15,50	14,00	2,50
208	2,25	8,50	13,00	15,50	11,00
147	1,25	7,00	9,50	15,50	13,50
104	1,25	5,00	8,00	13,00	15,50
74	0,62	4,00	6,50	8,80	13,50
<74	1,38	12,50	19,50	24,70	42,00
u_{74}	0,676	4	6,50	8,8	13,50
b	1,14	0,795	0,85	0,89	0,81
a	0,0049	0,130	0,167	0,190	0,40
$z_{74}-z_{0.818}$	1,36	12,20	19,20	24,4	41,70
$z_{0.818}$	—	0,30	0,30	0,30	0,30
$S_{3\,000-74}$	3824	9 401	12 164	15 166	15 257
$S_{74-0,818}$	3160	37 000	52 000	78 500	118 000
S_t cm^2	6984	46 401	64 164	93 666	133 257
s cm^2/g	70	465	645	940	1 350
Δs cm^2/g	—	395	575	870	1 280
n	—	300	500	700	1 000
$\Delta s/n$	—	1,3	1,14	1,24	1,28

Făcînd diferenţele între suprafeţele specifice ale produselor măcinării şi suprafaţa specifică a materialului de alimentare s-au aflat creşterile de suprafaţă specifică (Δs cm^2/g) realizate prin măcinările respective.

Aceste valori s-au raportat la numărul respectiv de rotaţii ale morii şi s-au aflat astfel valorile $\Delta s/n$ în cm^2/g, adică creşterile de suprafaţă specifică corespunzătoare energiei consumate pentru o rotaţie a morii.

Rezultatele încercărilor executate cu proba de cuarț de la Bouțari sînt centralizate în tabloul nr. 4. Încercări asemănătoare efectuate cu alte minereuri sînt redate în tablourile nr. 5 și 6, și figurile 4—5.

În cazul măcinărilor foarte fine, unde porțiunea dreaptă a curbei granulometrice log u nu se poate stabili pe bază de date experimentale, s-a calculat coeficientul unghiular b al porțiunii drepte a curbei cu formula (23).

Valorile $\Delta s/n$, calculate pentru diferite finețe de măcinare, pentru cuarțul de la Bouțari și minereul de la Rușchița, sînt reprezentate grafic în figura 6, unde în abscisă s-a luat finețea măcinării, exprimată în procente de material mai mic de 74 microni.

Tabloul nr. 5

Minereu Ruşchiţa

Seria de site μ	Material de alimentare	Măcinat 3 min	Măcinat 5 min	Măcinat 7 min	Măcinat 10 min
	%	%	%	%	%
2 362	18,50	0,50	0,50	0,35	—
1 666	31,25	2,50	1,50	0,40	—
1 178	17,75	7,50	3,25	0,75	—
833	9,00	8,25	5,85	0,90	—
589	5,50	8,00	5,65	1,10	—
417	4,00	7,75	6,25	2,25	0,50
295	3,00	10,50	10,50	6,25	1,50
208	2,00	7,00	8,30	8,20	4,00
147	2,00	5,00	8,20	9,30	8,00
104	1,25	4,00	5,00	11,50	9,00
74	1,05	7,50	6,67	10,88	15,17
<74	4,70	31,50	38,33	48,12	61,83
u_{74}	0,933	7,50	6,67	10,88	15,17
b	0,855	0,656	0,49	0,612	0,654
a	0,0235	0,446	0,81	0,785	0,91
$z_{74}-z_{0,818}$	2,58	29,38	36,21	46	59,71
$z_{0,818}$	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
$S_{3\,000-74}$	4 040	9 589	9 889	12 665	11 803
$S_{74-0,818}$	7 400	107 500	155 000	174 000	217 500
S_t	11 440	117 089	164 889	186 665	219 303
s cm²/g	118,0	1 200	1 685	1 910	2 240
Δs cm²/g	—	1 082	1 567	1 792	2 122
n	—	300	500	700	1 000
$\Delta s/n$	—	3,63	3,14	2,56	2,12

În completarea cercetărilor experimentale expuse mai sus, vom da un exemplu de aplicare a metodei.

Presupunem că se cere să se calculeze moara necesară pentru măcinarea a 150 tone pe 24 ore cuarț de la Bouțari, de la o dimensiune de

Tabloul nr. 6

Serpentin

Seria de site μ	Material de alimentare %	Măcinat 3 min %	Măcinat 5 min %	Măcinat 7 min %
2 362	20,0	2,50	1,25	0,60
1 666	16,0	4,00	1,75	0,80
1 178	23,0	7,25	3,00	0,90
833	15,5	9,00	3,00	0,70
589	8,0	8,00	2,50	0,75
417	5,0	7,25	3,75	0,85
295	3,5	12,50	10,75	4,40
208	2,5	10,00	12,50	9,50
147	1,75	8,00	11,25	12,00
104	1,25	7,00	10,75	12,50
74	1,05	4,93	9,35	16,13
74	2,45	19,57	30,15	40,87
u_{74}	0,871	5,15	9,35	16,13
b	1,0	0,64	0,81	0,98
a	0,0118	0,33	0,285	0,237
$z_{74-0,818}$	2,1	18,3	29,15	39,87
$z_{0,818}$	0,53	1,0	1,0	1,0
$S_{3\,000-74}$ cm^2	4 458	11 271	13 200	16 186
$S_{74-0,818}$ cm^2	4 500	75 500	83 000	92 800
S_t cm^2	8 958	86 771	96 200	108 986
s cm^2/g	90,00	885	972	1 100
Δs cm^2/g	—	795	882	1 010
n	—	300	500	700
$\Delta s/n$ cm^2/g	—	2,65	1,76	1,01

20 mm pînă la o finețe de 42% sub 74 microni, analizele granulometrice ale materialului de alimentare și produsului măcinării fiind următoarele :

Material de alimentare			Produsul măcinării		
20—15 mm	1,30	%	0,589—0,417 mm	2,00	%
15—8 „	32,50	„	0,417—0,295 „	2,50	„
8—5 „	37,60	„	0,295—0,208 „	11,00	„
5—1 „	19,10	„	0,208—0,147 „	13,50	„
1—0 „	9,50	„	0,147—0,104 „	15,50	„
			0,104—0,074 „	13,50	„
			<0,074 „	42,00	„

Luăm ca minereu de referință minereul de la Ruşchița, care se macină într-o moară avînd diametrul 1 800 mm, lungimea 1 500 mm și o capacitate de 65 tone pe 24 ore.

Analizele granulometrice ale minereului ce alimentează moara şi produsului măcinării sînt

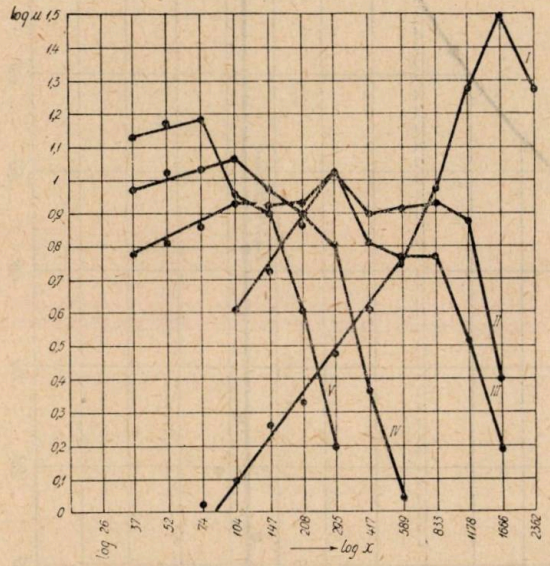


Fig. 4. — Minereu de Ruşchiţa. Curbe granulometrice.

I. Alimentare < 3 mm, II. Măcinat 3 min, III. Măcinat 5 min. IV. Măcinat 7 min. V. Măcinat 10 min

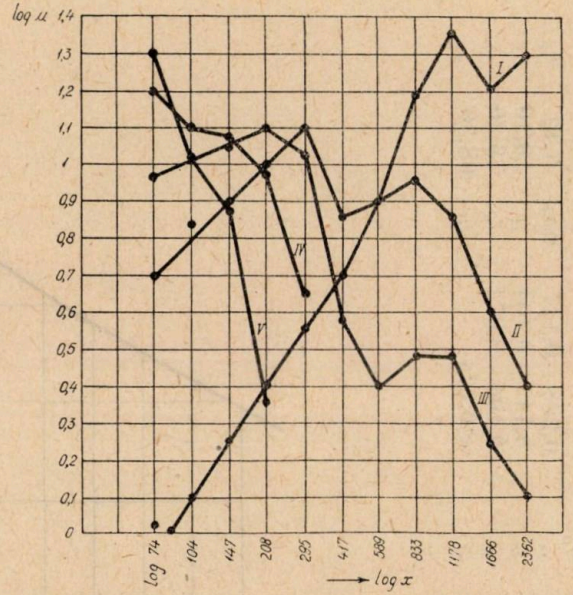


Fig. 5. — Serpentin. Curbe granulometrice

I. Alimentare < 3 mm, II. Măcinat 3 min, III. Măcinat 5 min, IV. Măcina 7 min. V. Măcinat 10 min,

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Material de alimentare			Produsul măcinării		
>30	mm 1,3	%			
30—20	„ 21,2	„	0,208—0,147	mm 5,42	%
20—10	„ 41,2	„	0,147—0,104	„ 10,10	„
10—8	„ 6,3	„	0,104—0,074	„ 16,20	„
8—5	„ 12,0	„	<0,074	„ 68,30	„
5—0	„ 18,0	„			

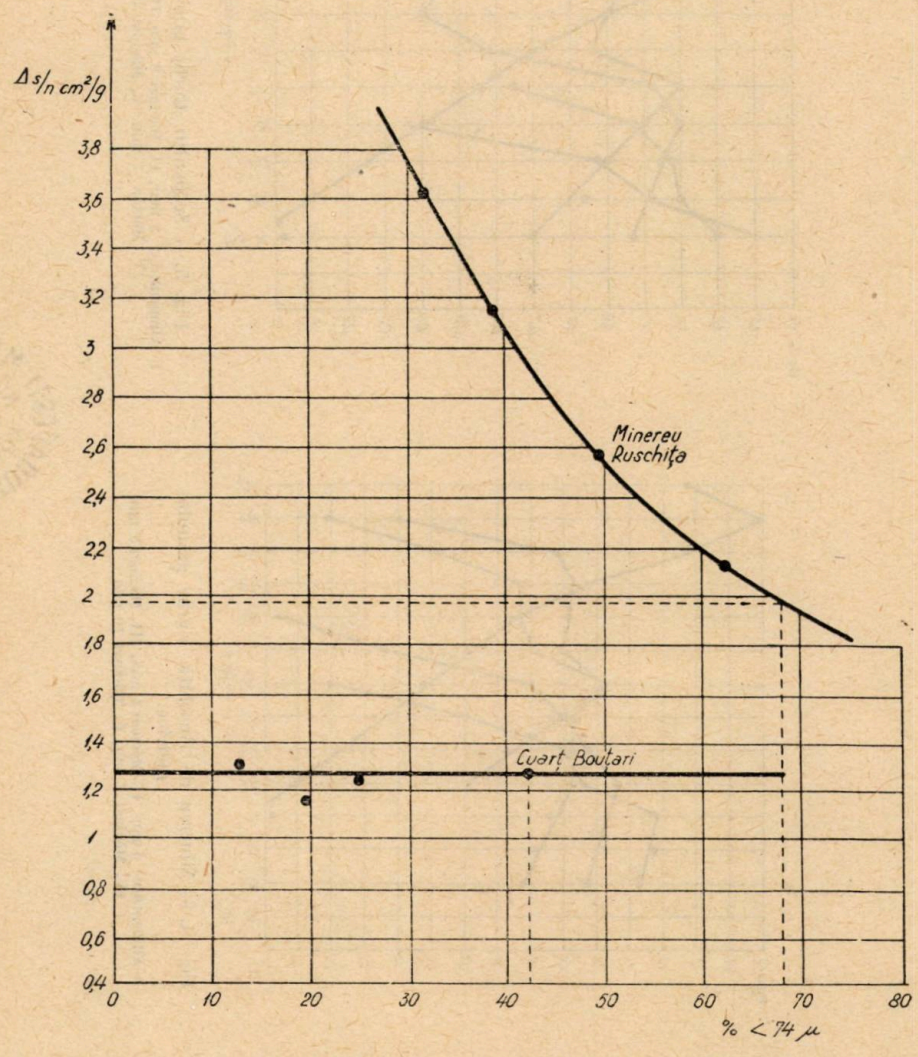


Fig. 6. — Variaţia creşterii de suprafaţă specifică pe o rotaţie a morii ($\Delta s/n$) cu fineţea măcinării.

Dacă se trasează curbele granulometrice ale celor două materiale de alimentare a morilor, se constată cantități foarte mici de material mai mic decît 0,074 mm (circa 0,35% pentru minereu Ruşchița și 0,8% pentru cuarț). În consecință, la calculul suprafeței specifice a materialului de alimentare, se poate aplica formula (7) pentru întregul material.

Suprafața specifică astfel calculată este

Cuarț, alimentare : $s_1 = 34{,}7$ cm²/g,

Minereu Ruşchița, alimentare : $s_2 = 16{,}3$ cm²/g.

Suprafețele specifice ale produselor măcinării sînt

a) Cuarț Bouțari.

Suprafața specifică a cuarțului măcinat (vezi tabloul nr. 4 coloana 6-a) este

$$s = 1\,350 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

b) Minereu Ruşchița.

Suprafața totală a claselor mai mari de 74 μ din 100 grame material calculată cu formula (8) este

$$S_{>74} = 11084 \text{ cm}^2.$$

Suprafața totală a clasei 74 μ—0,818 μ din 100 grame material, calculată cu formula (18) este

$$S_{74-0.818} = 408\,000 \text{ cm}^2.$$

Suprafața totală a materialului mai mare de 0,818 μ din 100 grame material este

$$S = 419\,084 \text{ cm}^2.$$

Greutatea în procente a materialului mai mare de 0,818 μ este

$100 - z_{0.818} = 100 - 2{,}12 = 97{,}88\%$ (tabloul nr. 5).

Suprafața specifică a minereului Ruşchița, măcinat în moara industrială, este

$$\frac{419\,084}{97{,}88} = 4\,270 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Creșterile de suprafață specifică sînt

a) Cuarț : $\Delta s_1 = 1\,350 - 34{,}7 = 1\,315{,}3$ cm²/g.

b) Minereu Ruşchița : $\Delta s_2 = 4\,270 - 16{,}3 = 4\,253{,}7$ cm²/g.

Indicele relativ de măcinare se determină cu ajutorul graficului din figura 6. Astfel raportul $\Delta s/n$ este

— pentru cuarț, măcinat la finețea de 42% mai mic de 74 μ

$$\Delta s_1/n = 1/k_1 = 1{,}28;$$

— pentru minereu Ruşchița, măcinat la finețea 68% mai mic de 74 μ

$$\Delta s_2/n = 1/k_2 = 1{,}98.$$

Indicele relativ de măcinare al cuarţului dela Bouţari este deci:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1{,}28}{1{,}98} = 0{,}64.$$

Aplicînd formula (6)

$$Q_1 = Q_2 \frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \frac{D_1^{2,6} L_1}{D_2^{2,6} L_2}$$

deducem

$$D_1^{2,6} L_1 = D_2^{2,6} L_2 \frac{Q_1}{Q_2} \frac{K_1}{K_2} \frac{\Delta s_1}{\Delta s_2},$$

$$D_1^{2,6} L_1 = 1{,}8^{2,6} \cdot 1{,}5 \frac{150}{65} \frac{1{,}98}{1{,}28} \frac{1315{,}3}{4253{,}7} = 7{,}55.$$

Dintre morile standardizate această condiţie este satisfăcută de moara cu diametrul de 1,8 m şi lungimea de 1,8 m pentru care

$$D_1^{2,6} L_1 = 8{,}3.$$

În concluzie, pe baza metodei propuse, se recomandă pentru măcinarea a 150 tone pe 24 ore cuarţ de Bouţari o moară cu dimensiunile $D = 1800$ mm, $L = 1800$ mm.

К ВОПРОСУ ОБ УСТАНОВЛЕНИИ МЕТОДА РАСЧЕТА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ШАРОВЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ МЕЛЬНИЦ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В данной работе устанавливается метод расчета производительности шаровых и стержневых мельниц, а также дается метод расчета основных размеров, которые должны иметь эти машины для того, чтобы они отвечали определенным, заранее заданным, требованиям по условиям измельчения.

Применяя закон Риттингера относительно потребной для измельчения энергии, была установлена формула для расчета пропускной способности (производительности) шаровых и стержневых мельниц в зависимости от их размеров, от роста удельной поверхности измельчаемого материала и от параметра, характеризующего сопротивляемость измельчению, который был назван относительным показателем измельчаемости материала.

Для того чтобы можно было применить данную формулу, были установлены методы расчета удельной поверхности и определения относительного показателя измельчаемости.

Для определения удельной поверхности даются расчетные формулы, связывающие параметры которых можно определить простейшими экспериментальными методами (ситовым анализом) так, чтобы применение на практике этого метода не потребовало специальной аппаратуры. Для расчета удельной поверхности материала, гранулометрический состав которого можно определить ситовым анализом, предлагается формула, установленная в одной из предыдущих работ, а для фракции, проходящей через самое мелкое сито, можно применить формулу, которая выводится на основе уравнения Годена для гранулометрического состава тонких фракций.

Рядом опытов была проверена справедливость предлагаемого метода расчета и приведен пример его применения.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Гранулометрические кривые $y = f(x)$ и $z = F(x)$.

Рис. 2. — Гранулометрическая кривая $\log u$.

Рис. 3. — Кварц месторождения Боуцари. Гранулометрические кривые. I — питание $<$ 3 мм. II — измельченный 3 мин. III — 5 мин. IV — 7 мин. V — 10 мин.

Рис. 4. — Месторождение Рушкица. Гранулометрические кривые. I — питание $<$ 3 мм. II — измельченный 3 мин. III — 5 мин. IV — 7 мин. V — 10 мин.

Рис. 5. — Серпентин. Гранулометрические кривые. I — питание $<$ 3 мм. II — измельченный 3 мин. III — 5 мин. IV — 7 мин. V — 10 мин.

Рис. 6. — Изменение роста удельной поверхности на один оборот мельницы $(\Delta s/n)$ с увеличением тонины помола.

CONTRIBUTION À L'ÉTABLISSEMENT D'UNE MÉTHODE DE CALCUL DE LA CAPACITÉ DES BROYEURS

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les auteurs établissent une méthode de calcul de la capacité des broyeurs à boulets et des broyeurs à barres, et donnent en même temps une méthode de calcul des principales dimensions que doivent avoir ces machines, afin de satisfaire à des conditions de broyage requises.

En appliquant la loi de Rittinger, concernant l'énergie nécessaire au broyage, on établit tout d'abord une formule pour le calcul de la capacité des broyeurs à boulets et des broyeurs à barres, en fonction de leurs dimensions, de l'accroissement de la surface spécifique du matériel broyé et d'un paramètre caractérisant la résistance au broyage du matériel, qu'on désigne du nom d'indice relatif de broyage.

En vue de l'application de cette formule, on établit des méthodes pour le calcul de la surface spécifique et pour déterminer l'indice relatif de broyage.

Pour déterminer la surface spécifique, on établit des formules de calcul comprenant des paramètres qui peuvent être déterminés par des

moyens expérimentaux simples (analyses de tamisage), afin que l'application pratique de la méthode n'exige pas un appareillage spécial. On propose de calculer la surface spécifique en utilisant, pour la fraction du matériel dont la granulométrie peut être déterminée par des analyses de tamisage, une formule établie dans un ouvrage antérieur ; pour la fraction passant à travers le tamis le plus fin, on utilisera une formule qu'on déduit en employant l'équation de Gaudin, concernant la granulométrie des fractions fines.

Au moyen d'une série d'essais expérimentaux, on a fait une vérification de la méthode de calcul proposée et on donne un exemple de son application.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes granulométriques $y = f(x)$ et $z = F(x)$.

Fig. 2. — Courbe granulométrique log u.

Fig. 3. — *Quartz de Boutari.* Courbes granulométriques. I. Alimentation <3 mm. II. Broyage 3 min. III. Broyage 5 min. IV. Broyage 7 min. V. Broyage 10 min.

Fig. 4. — *Minerai de Ruschita.* Courbes granulométriques. I. Alimentation < 3 mm. II. Broyage 3 min. III. Broyage 5 min, IV. Broyage 7 min. V. Broyage 10 min.

Fig. 5. — *Serpentine.* Courbes granulométriques. I. Alimentation < 3 mm. II. Broyage 3 min. III. Broyage 5 min. IV. Broyage 7 min. V. Broyage 10 min.

Fig. 6. — Variation de l'accroissement de la surface spécifique, pour une rotation du broyeur ($\Delta s/n$), avec la finesse de broyage.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Huber Panu, *Contributions à l'évaluation de la surface des produits minéraux solides.* Bulletin de l'Ecole Polytechnique de Bucarest, XVII-éme année, 1948, nr. 2—3, mai-decembrie.
2. C. F. Bond a. W. Maxson, *Crushing and grinding characteristics as determined from screen analyses.* Transactions AIMME, Milling Methods, 1934, vol. 112.
3. — *Grindability and grinding characteristics of ores.* Trans. AIMME, Milling Methods, 1939.
4. V. A. Perov şi V. I. Brandt, *Măcinarea minereurilor.* IDT, Bucureşti, 1952.
5. K. A. Razumov, *Productivitatea morilor cu bile în funcţie de încărcătura de circulaţie.* Gorn. Jurn., 1949, nr. 6.
6. V. K. Zahvatkin, *Ridicarea eficacităţii proceselor de măcinare a minereurilor.* Gorn. Jrn., 1949, nr. 9.
7. A. Taggart, *Handbook of Mineral Dressing.* John Wiley Son, New York, 1945.
8. M. A. Gaudin, *Principles of Mineral Dressing.* Mc Graw Hill Book Comp, Inc., New York, 1939.
9. C. F. Bond, *Reduction ratio's curves.* Engineering and Mining Journal, 1938, iulie.
10. K. A. Razumov, *Proiectarea uzinelor de preparare.* IDT, Bucureşti, 1954.
11. S. I. Mitrofanov, *Încercări de prepararea minereurilor.* IDT, Bucureşti, 1952.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL TERMIC AL MINERALELOR DIN ROCI

II. ANALIZA TERMODIFERENŢIALĂ A TRANSFORMĂRILOR TALCULUI, PIROFILITULUI ŞI MONTMORILLONITELOR

DE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU

Într-o lucrare anterioară [1] am prezentat în baza analizei termodiferenţiale, transformările caolinului şi cuarţului.

În lucrarea de faţă vom examina rezultatele obţinute pe aceeaşi cale şi în acelaşi interval de temperatură — din studiul pirofilitului, talcului şi montmorillonitei.

Pentru comparaţie ne vom referi şi la transformările hidratului de aluminiu şi ale celui de magneziu.

Menţionăm că am lucrat în condiţii identice celor din lucrarea precedentă [1] şi că utilizînd un etalon de comparaţie din „Chronin", s-au accentuat, şi diferenţele de temperatură datorite variaţiilor de căldură specifică ale probei.

A fost astfel posibil să fie scoase în evidenţă, ca şi în studiul precedent [1], chiar şi transformări de „ordinul al doilea".

A. TRANSFORMĂRILE PIROFILITULUI ŞI TALCULUI

Asemănarea reţelei cristaline a pirofilitului cu cea a talcului (fig. A), face să ne aşteptăm, ca aceste minerale să dea, în condiţii identice, diagrame termodiferenţiale asemănătoare. Evident că prezenţa aluminiului într-unul din cazuri şi a magneziului în celălalt determină condiţii energetice diferite şi deci temperaturi de transformare diferite.

În planşa I este dată diagrama termodiferenţială a unei probe de talc de Cerişor (fig. 2) şi cea a unei probe de pirofilit curat din concreţiunile şisturilor pirofilitice de la Viezuroiu (fig. 1). Pe aceste diagrame am

notat, după bucla a_h corespunzătoare eliminării apei higroscopice, toate punctele de discontinuitate cu literele p pentru pirofilit şi t pentru talc, urmate de numere de la 1 la 14 în ordinea creşterii temperaturii. Corespondenţa punctelor respective de la o diagramă la cealaltă este remarcabilă şi arată că aceste puncte marchează schimbări legate de reţeaua cristalină similară. Pe diagrama talcului se remarcă un punct de discontinuitate la temperatura de 40°C, pentru care nu apare un punct corespunzător pe diagrama pirofilitului.

Faptul că în diagramele înregistrate de noi sînt puse în evidenţă transformări care nu au putut fi remarcate de alţi cercetători [2], [3] se datoreşte în special, aşa cum am mai semnalat, utilizării unui etalon de „Chronin" şi adoptării unei viteze optime de creşterea temperaturii. În unele cazuri diagramele altor cercetători au fost alterate de prezenţa impurităţilor în cantitate sensibilă [2]. O interpretare bazată pe suficiente date experimentale obţinute şi pe alte căi şi cu mare probabilitate de a fi justă, ca în cazul caolinitului [1], nu este posibilă. Socotim totuşi că pe baza datelor din literatură, privitoare mai ales la talc, putem încerca o interpretare, chiar dacă aceasta nu ar constitui decît o primă aproximaţie, urmînd să se precizeze transformările prin alte metode de cercetare.

Dacă ne referim la talc constatăm că este bine stabilit ([4], p. 21—24; [5], p. 94), că după eliminarea apei higroscopice se mai elimină 0,5% apă pînă la 350°C şi peste 3,5% între 730 şi 1 150°C. Cel mai mare procent de apă se elimină după R. Riecke şi O. Wiese (citat după [4], p. 23) între 730 şi 950°C.

Dacă comparăm intervalele de formarea şi eliminarea apei din talc, stabilite pe baza curbei de deshidratare, cu diagrama termodiferenţială trasată de noi constatăm că efectele endoterme dintre punctele t_1 (190°C) şi t_5 (355°C) corespund primei deshidratări mai active, iar efectele endoterme dintre punctele t_8 (730°C) şi t_{14} (965°C) cele mai accentuate eliminări a apei.

Se naşte întrebarea de ce între punctele t_5 (355°C) şi t_8 (730°C) este încetinită eliminarea apei şi totuşi în diagrama termodiferenţială apar cele mai pronunţate efecte endoterme, iar între punctele t_8 şi t_{14} este cea mai activă eliminare de apă şi totuşi efectele endoterme sînt foarte mici prezentînd în punctele $t_8—t_{12}$ chiar mici vîrfuri exoterme?

Răspunsurile la această întrebare nu pot fi decît următoarele:

În intervalul $t_5—t_8$ eliminarea apei este încetinită datorită absorbţiei de căldură determinată de desfacerea parţială a grupărilor $[SiO_4]$ şi $[Mg(OH)_2]$ din reţeaua talcului. Această absorbţie de căldură nu mai lasă disponibilă energia necesară eliminării apei.

În intervalul $t_8—t_{14}$ efectele endoterme datorite eliminării apei sînt aproape continuu echilibrate de efectele exoterme datorite formării proto-enstatitului şi cristobalitei. Dovada formării proto-enstatitului în acest interval este creşterea rapidă a greutăţii specifice a talcului începînd de la 730°C, cu viteză maximă către 850 °C, datorită greutăţii specifice mari (3,19) a enstatitului. Pentru edificare redăm în figura B diagrama greutăţii specifice în funcţie de temperatură după O. Krause [5].

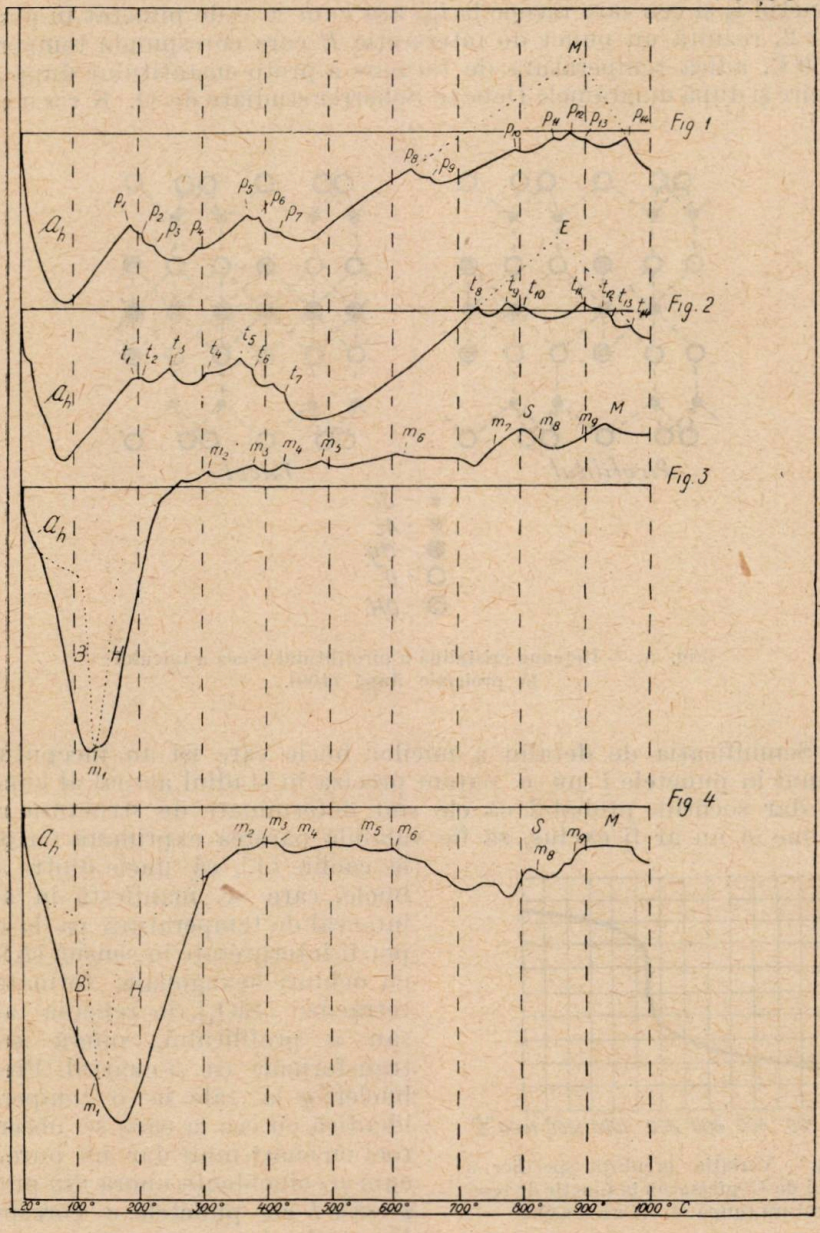


Fig. 1. — Pirofilit de Viezuroiu.
Fig. 2. — Talc de Cerișor.
Fig. 3. — Bentonită de Wayoming.
Fig. 4. — Bentonită de Rugi.

Dacă prelungim în diagrama termodiferenţială linia care se termină la punctul t_8 şi cea care începe la t_{14}, aşa cum se vede punctat în planşa I, figura 2, rezultă un punct de intersecţie E care corespunde temperaturii de 850°C, adică temperatura de formare a proto-enstatitului după curba de răcire şi după diagramele Debeye-Scherrer studiate de O. K r a u s e [5].

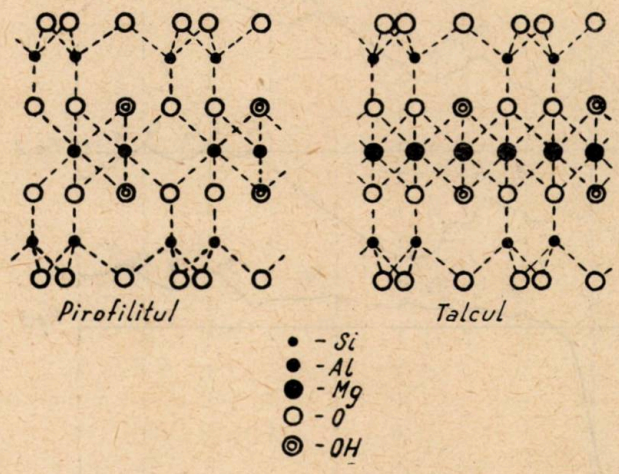


Fig. A. — Reţeaua cristalină a pirofilitului şi cea a talcului în proiecţie după (100).

Semnificaţia de detaliu a micilor bucle care îşi au începutul sau maximul în punctele t nu o putem preciza în stadiul actual al cunoştinţelor, dar socotim probabil că ele sînt determinate de structura reţelei cristaline şi nu ar fi exclus, să fie valabilă părerea exprimată cu privire la caolin [1], că unele dintre aceste bucle, care se manifestă în acelaşi interval de temperatură ca la cuarţ, pot fi interpretate în sensul, că foiţele cu ochiuri hexagonale, formate din tetraedrii [SiO_4], în reţeaua talcului sau a profilitului, suferă aceleaşi transformări ca şi cuarţul. Prezenţa buclei q la talc la o temperatură identică cu cea la care se observă la roci cu cuarţ mult dar nu pure, precum şi coincidenţa unora din punctele p sau t cu punctele q corespunzătoare de la cuarţ, pare a întări această supoziţie. Deocamdată totul rămîne ipotetic.

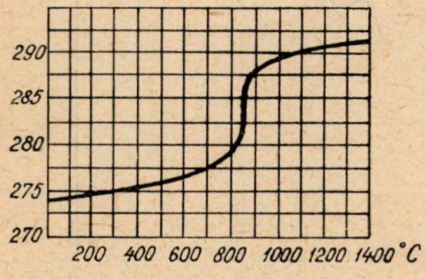


Fig. B. — Variaţia greutăţii specifice a talcului de Göpfersgrün în funcţie de temperatură (după O. K r a u s e).

Prezenţa unei eliminări a apei formate din unii oxidrili din reţea, începînd de la 190°C la talc şi apoi eliminarea puternică după 730°C pare

anormală, dacă ținem seamă, că în rețea toți oxidrilii se găsesc în poziție identică și că ar trebui deci să formeze apă, care să fie eliminată numai într-un interval de temperatură.

Trebuie să admitem că apa eliminată începînd de la 190°C în sus, mai activ pînă la 355°C, provine din oxidrilii de la periferia foițelor de talc. Avînd în vedere că atît materialul nostru cît și cel studiat de O. K r a u s e [5] au fost cu foițe fine de tip *steatit*, este normal ca la periferia lor să fie un număr destul de mare de oxidrili mai slab legați, care formează prima apă eliminată.

Procentul acestei ape poate varia în funcție de finețea cristalelor, sau eventual de gradul de măcinare.

Faptul că această apă începe să se elimine mai devreme decît la caolinit dovedește că oxidrilii de la marginea cristalelor sînt mai slab legați la talc și pirofilit decît la caolinit. În aceeași situație se găsesc și ionii de magneziu sau aluminiu.

Oxidrilii legați normal în interiorul rețelei corespund celor din poziția 3 de la caolinit [1], așa încît este normal să înceapă să se elimine apă la pirofilit la aceeași temperatură ca la caolinit, adică la 650°C, ceea ce coincide perfect cu punctul p_8 din planșa I, figura 1. Pentru talc unde legătura este mai echilibrată și mai puternică este de așteptat o temperatură mai mare de desfacere a oxidrililor corespunzători, ceea ce se confirmă, punctul t_8 fiind la 730°C.

Analogia între pirofilit și talc este perfectă, așa că nu vom mai insista. Menționăm numai, că punctul M, de formarea mullitului — obținut în mod analog punctului E de la talc — coincide cu temperatura dată în literatură [2] și cu temperatura de formare a mullitului din caolinit, ceea ce este normal date fiind cele ce preced. Transformările în etape ale talcului, așa cum apar din diagrama termodiferențială, confirmă în parte ideea exprimată de alți autori pe baza studiului în raze X, că există trecere gradată de la talc la proto-enstatit [7], sau că există faze intermediare [8].

B. TRANSFORMĂRILE HIDRATULUI DE MAGNEZIU ȘI ALE CELUI DE ALUMINIU

Comparația pe care o vom face între modul de legare a apei în acești hidrați și legarea apei în montmorillonite ne determină, să aruncăm o privire și asupra diagramelor lor termodiferențiale.

Hidratul de magneziu artificial (pl. II, fig. 1) pierde mai întîi apa higroscopică, fapt aparent în zona a_h a diagramei termodiferențiale. Între punctele b_1 (65°C) și b_2 (100°C) pierde simultan cu apa higroscopică și din apa legată între foițele de brucită la marginea cristalelor. Între punctele b_2 (100°C) și b_3 (205°C) pierde apa legată între foițele de brucită. Această apă fiind în proporție de o jumătate moleculă ([11], p. 492 ; [12], p. 391) pentru fiecare moleculă de $Mg(OH)_2$, trebuie să fie legată alternativ din două în două foițe de brucită, ca în figura C.

Apa este probabil așezată cu ionii de oxigen în vîrfurile triunghiurilor echilaterale ale unei rețele plane identice cu cea a brucitului la un

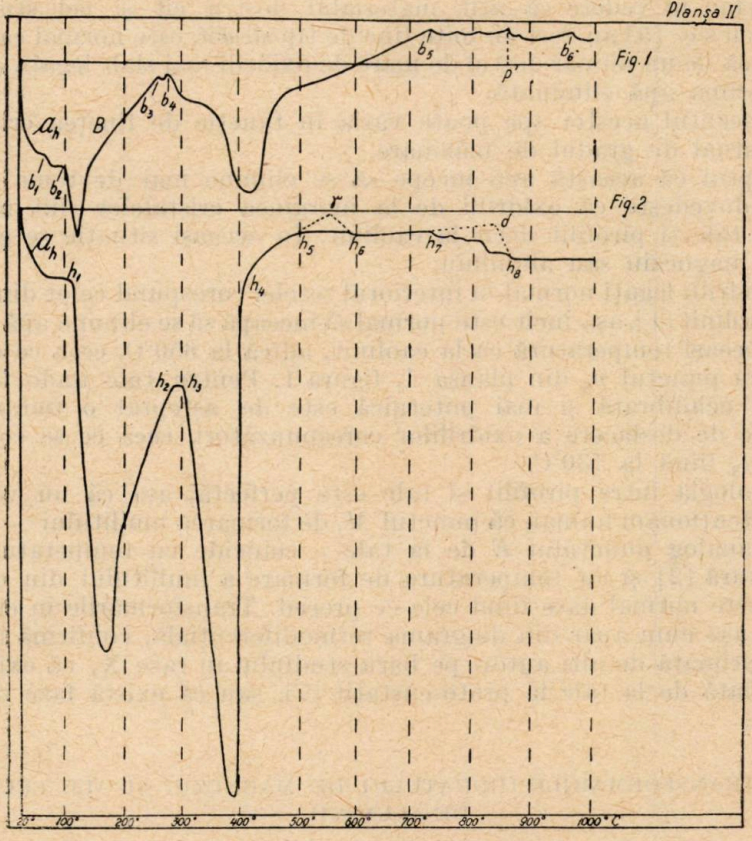


Fig. 1. — Hidrat de magneziu.
Fig. 2. — Hidrat de aluminiu.

nivel de ioni $[OH]^{1-}$, într-un plan (0001), (fig. C). Moleculele de apă alternează cu ionii $[OH]^{-1}$ din foița vecină a brucitei. Această apă nefiind legată de cationii Mg^{2+}, este legată mai slab decît cea din foițele de brucită. Aranjamentul similar al acestei ape cu oxidrilii din brucită ne-a făcut, să o numim *apă de tip brucitic.*

Trebuie să admitem că această apă formează cu brucita un hidrat cu o compoziție bine definită, corespunzînd formulei $2Mg(OH)_2 . H_2O$ și pe

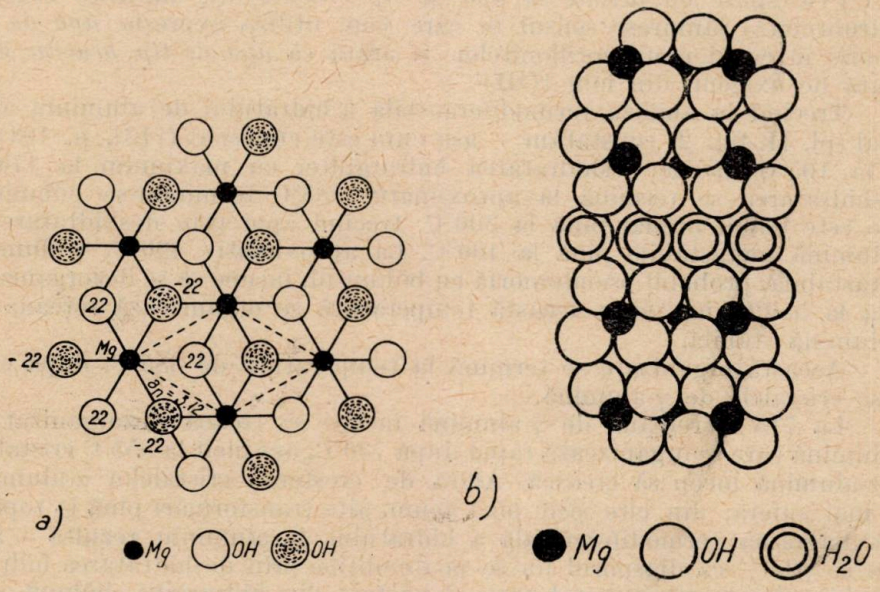


Fig. C. — Așezarea foițelor de molecule de apă între foițele de brucită.

a) Secția (0001) în rețeaua brucitei la nivelul ionilor Mg^{2+} (după Betehtin); *b*) Secțiune (1010) în hidrobrucită.

care îl numim *hidrobrucită*. Dacă ar fi vorba de apă absorbită, nu ar putea rămîne legată pînă la 205°C și nu ar putea prezenta un maxim precis în diagrama termodiferențială, la 123°C.

Între punctele b_3 (205°C) și b_4 (220°C), brucita elimină apă formată din oxidrilii de la marginea cristalelor, iar după temperatura corespunzătoare punctului b_4 (220°C) brucita se descompune în masă cu un maxim la 430°C. Pe măsura deshidratării brucita trece treptat, așa cum este cunoscut ([8], p. 423, 997, 1003 și 1005), într-o formă metastabilă de MgO, pseudomorfă cu brucita și care se menține pînă în punctul b_5 (720°C).

În intervalul de temperatură dintre punctul b_5 (720°C) și probabil punctul p', rețeaua metastabilă de MgO, se dezorganizează și simultan se formează *nuclei* de periclaz, așa încît la temperatura punctului p' (858°C) tot MgO este trecut în nuclei de periclaz. De la temperatura punctului p' pînă la aceea a punctului b_6 (965°C) nucleii de periclaz se organizează în structura normală a periclazului. Așa cum a arătat

W. Eitel ([8], p. 1005), în tot timpuî încălzirii brucitului nu se observă la microscopul electronic o fază amorfă intermediară.

Peste temperatura punctului b_6 (965°C) se face creşterea cristalelor de periclaz şi dispare treptat caracterul caustic al oxidului de magneziu.

Semnificaţia punctului p' rezultă din cele ce preced, adică acest punct reprezintă momentul terminării dezorganizării unei reţele şi începutul organizării noii reţele.

Cele spuse cu privire la *apa de tip brucitic* din hidratul brucitei (hidrobrucită) lămuresc sensul în care vom utiliza expresia *apă de tip brucitic* în cazul montmorillonitelor şi arată că *apa de tip brucitic* este legată de oxigenii din ioni $[OH]^{1-}$.

Trecînd la analiza termodiferenţială a hidratului de aluminiu artificial (pl. II, fig. 2) constatăm — aşa cum este cunoscut ([13], p. 104) — că la 105°C începe deshidratarea hidrargilitei cu maximum la 170°C. Deshidratarea se termină la aproximativ 285°C formîndu-se böhmitul, care este stabil numai pînă la 300°C, trecînd apoi prin deshidratare în γ-alumină metastabilă pînă la 400°C. La aproximativ 490°C, γ-alumina metastabilă, probabil pseudomorfă cu böhmitul, începe să se dezorganizeze pînă la 550°C, iar peste această temperatură se organizează reţeaua de γ-alumină stabilă.

Această organizare se termină la temperatura de 585°C, după care cresc cristalele de γ-alumină.

La 715°C reţeaua de γ-alumină începe să treacă dezorganizat în α-alumină care se organizează rapid după 730°C, aşa încît la 855°C cristalele de α-alumină încep să crească. Afară de creşterea cristalelor α-alumina nu mai suferă, din cîte ştim pînă acum, alte transformări pînă la topire. Din diagrama termodiferenţială a hidratului de aluminiu rezultă — aşa cum se ştie — că diasporul nu se poate obţine prin deshidratarea hidrargilitului, ci este un mineral care ia naştere din hidrargilit, böhmit sau alte minerale, în urma unor procese de metasomatoză sau metamorfism.

Menţionăm încă o dată că temperaturile de transformare din lucrarea de faţă corespund încălzirii probelor cu 5°C pe minut şi că ele pot varia în anumite limite în cazul altor viteze de încălzire, aşa cum am arătat şi în lucrarea precedentă [1].

Precizia măsurării temperaturilor este de ±5°C.

C. TRANSFORMĂRILE MONTMORILLONITEI

Se admite în genere că montmorillonita corespunde formulei chimice $Al_2O_3.4SiO_2.nH_2O$, dar o parte din grupele $[AlO_6]$ pot fi înlocuite cu grupa [MgO] într-o structură cristalină de tipul celei a pirofilitului. În afară de aceasta bentonitele pot avea adsorbiţi ioni de calciu sau alcali ([8], p. 93).

Unii autori [9] atribuie montmorillonitei formula $(Mg, Ca)O.Al_2O_3.5SiO_2.nH_2O$, iar varietăţii total aluminoase îi atribuie formula $Al_2O_3.3SiO_2.nH_2O$, pe care o numesc *beidellită*. Beidellita este considerată în genere ([8], p. 93) ca o bentonită cu un conţinut mai mare de

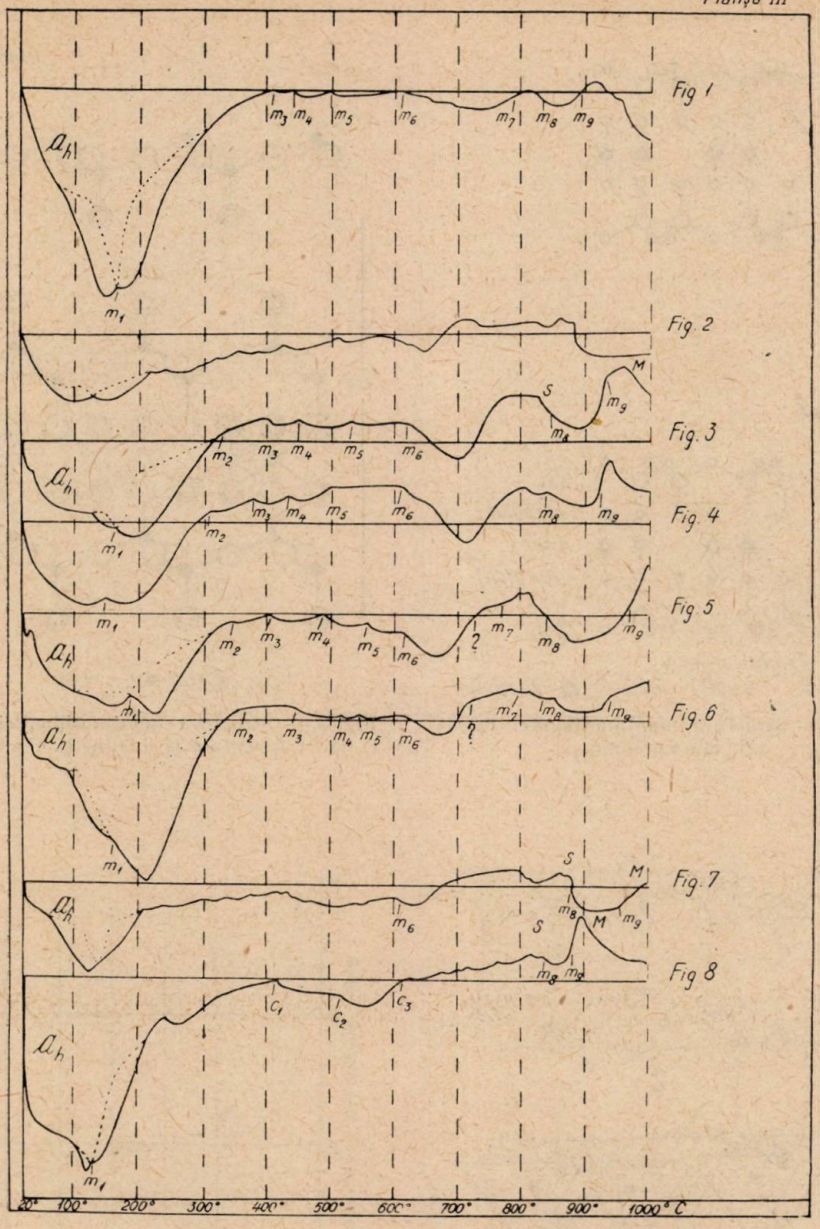


Fig. 1. — Bentonită de Valea Chioarului (spălată).
Fig. 2. — Bentonită de Valea Chioarului.
Fig. 3. — Bentonită de Orașul Nou.
Fig. 4. — Bentonită de Orașul Nou (spălată).
Fig. 5. — Bentonită de Gura-Sada.
Fig. 6. — Bentonită de Răzoare.
Fig. 7. — Bentonită de Tufări.
Fig. 8. — Bentonită de Carali.

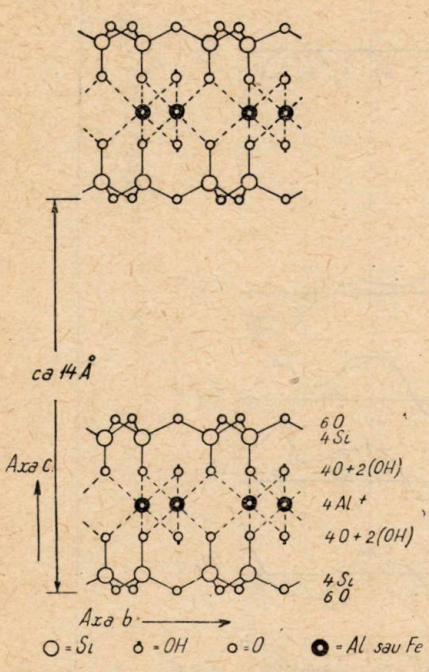


Fig. 1. — Structura montmorillonitei după U. Hofmann.

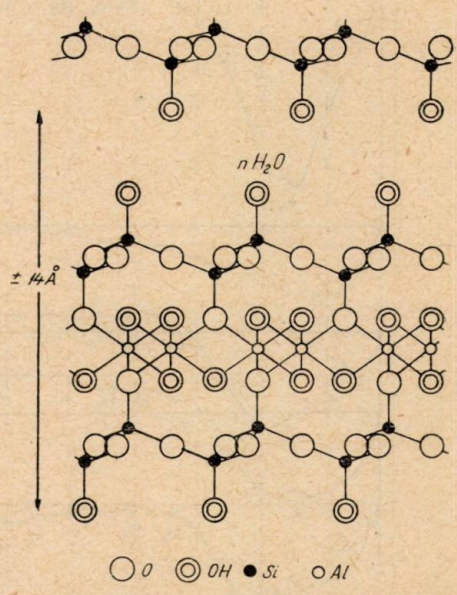


Fig. 2. — Structura montmorillonitei după C. H. Edelman şi J. Ch. L. Favejee.

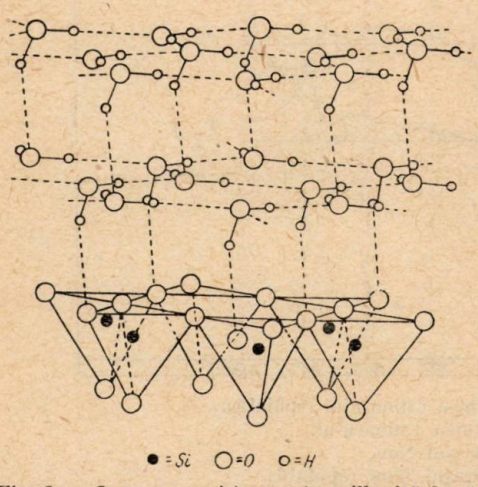


Fig. 3. — Legarea apei în montmorillonită după S. B. Hendricks şi M. E. Jefferson.

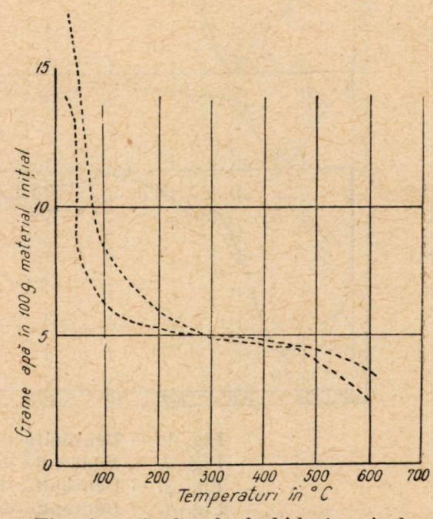


Fig. 4. — Curba de deshidratare izobară a bentonitei de Wayoming după K. Endell, U. Hofmann şi D. Wilm.

elemente alcalinoteroase. Bentonita cu mult fier, care înlocuiește aluminiul, este cunsocută sub numele de *notronită.*

Analizele termodiferențiale făcute de noi se referă la o probă de bentonită de Wayoming (pl. I, fig. 3), opt probe de bentonite dela noi (pl. I, fig. 4; pl. III, fig. 1—7) și o probă din bentonita de la Carali (pl. III, fig. 8) în R. P. Bulgaria.

De la noi din țară a fost studiată bentonita de la Rugi (pl. I, fig. 4), bentonita spălată în laborator (pl. III, fig. 1) și cea naturală (pl. III, fig. 2) de la Valea Chioarului, bentonita de la Orașul Nou naturală (pl. III, fig. 3) și spălată (pl. III, fig. 4), bentonita de la Gura Sada (pl. III, fig. 5), cea de la Răzoare (pl. III, fig. 6), precum și cea naturală (pl. III, fig. 7) de la Tufări.

În diagramele înregistrate am notat cu litera *m* urmată de o cifră de la 1 pînă la 9 punctele de discontinuitate sau de inflexiune ale curbelor, care se pot paraleliza între mai multe diagrame. Punctele care nu sînt notate cu litera *m*, sau nu corespund de la o diagramă la alta, sau corespondența este nesigură.

Se constată o analogie remarcabilă între punctele de pe diagramele diferitelor bentonite studiate. Rezultă, ca și în cazul pirofilitului și talcului că buclele dintre aceste puncte au o semnificație legată de rețeaua cristalină, iar variațiile mai mari sau mai mici ale poziției punctelor *m* de la o diagramă la alta sînt probabil determinate de variațiile de compoziție chimică, care la bentonite pot fi legate de prezența unor ioni diferiți chiar în rețea. Amplitudinile curbelor sau suprafețele închise de ele nu au o valoare cantitativă de la o diagramă la alta. Probele au diferit ca greutate, interesîndu-ne, așa cum se va vedea, numai comparații calitative de la o probă la alta.

Toate bentonitele studiate au drept constituent fundamental montmorillonita.

Asupra structurii rețelei cristaline a montmorillonitei sînt încă discuții. Spre a face posibilă o examinare a principalelor propuneri privitoare la această structură, în lumina analizelor termodiferențiale făcute de noi, am redat în planșa 4, după W. Eitel ([8], p. 94—101), propunerea făcută de U. Hofmann (fig. 1), pe cea făcută de C. H. Edelman și J. Ch. L. Favejee (fig. 2) și pe cea făcută de S. B. Hendricks și M. E. Jefferson (fig. 3). Am redat de asemenea după W. Eitel ([8], p. 1101), curbele de deshidratare izobară (fig. 4) trasate de K. Endell, U. Hofmann și D. Wilm asupra a două bentonite americane.

Deoarece bentonitele americane au făcut obiectul unor numeroase studii iar curbele de deshidratare izobară (pl. IV, fig. 4), de care ne folosim, au fost făcute tot pe bentonite americane, vom lua și noi ca punct de plecare și bază de comparație diagrama înregistrată pentru bentonita de Wayoming *) (pl. I, fig. 2). Din curbele de deshidratare (pl. IV, fig. 4)

*) Mulțumim și pe această cale acad. prof. Traian Negrescu, care ne-a dat această probă și care împreună cu unul dintre noi (O. Bolgiu) a studiat pe teren și a colectat probe din bentonitele de la noi acum 23 de ani.

se constată că bentonita (montmorillonita) elimină peste temperatura de 460°C circa 4,41% apă, între 460 şi 285°C, 0,59% apă şi restul sub 285°C.

Avînd în vedere că pirofilitul elimină 5% apă de *calcinare* cum am numit-o noi [1], rezultă, că apa pe care o elimină montmorillonita peste 285°C este exact apa corespunzătoare unei reţele pirofilitice, aşa cum o propune U. Hofmann (pl. IV, fig. 1). Apa eliminată de la 285°C pînă la 460°C este apa pirofilitică de la marginea foiţelor cristaline, care — aşa cum am arătat şi la studiul talcului şi pirofilitului — se elimină mai uşor. Faptul că în cazul montmorillonitei această apă reprezintă 0,59%, iar în cazul pirofilitului numai 0,5% se explică uşor, dată fiind fineţea foiţelor de montmorillonită în raport cu pirofilitul măcinat. Tot fineţea foiţelor explică în parte de ce eliminarea apei pirofilitice se face începînd mai devreme la bentonită (490°C în pl. I, fig. 3) decît la pirofilită (630°C, pl. I, fig. 1).

Un argument în plus pentru eliminarea mai devreme a apei pirofilitice din montmorillonită îl constituie şi echilibrul mai puţin stabil în reţea, datorit prezenţei simultane a ionilor de aluminiu, fier şi magneziu.

În aceste condiţii rezultă că propunerea făcută de U. Hofmann pentru foiţe pirofilitice în structura montmorillonitei corespunde condiţiilor în care se face eliminarea apei peste 280°C.

Dacă examinăm propunerea structurală făcută de C. H. Edelman şi J. Ch. L. Favejee, constatăm că oxidrilii dintre foiţele de tetraedrii de silice sînt toţi simetrici, deci ar trebui să se elimine în aceleaşi condiţii apa rezultată din ei.

Fiind vorba de oxidrilii cei mai puternic legaţi, apa corespunzătoare lor ar trebui să se elimine peste 280°C şi anume aproximativ 1,18% între 280 şi 460°C şi aproximativ 8,82% peste 460°C, deoarece sînt de două ori mai mulţi oxidrili decît în cazul foiţelor pirofilitice. Aceasta este contrar curbelor de deshidratare, deci chiar numai pe acest argument propunerea făcută de C. H. Edelman şi J. Ch. L. Favejee nu poate fi considerată satisfăcătoare.

Dacă ne referim la apa eliminată sub 280°C, pe curbele înregistrate de noi constatăm în unele cazuri foarte clar, în altele mai puţin clar totuşi distinct, că există trei bucle endoterme corespunzătoare eliminării acestei ape.

Bucla conturată sub 100°C şi notată cu a_h corespunde evident eliminării apei higroscopice.

În ceea ce priveşte celelalte două bucle separate prin punctul m_1 rezultă că ele trebuie să corespundă eliminării apei legate în două moduri diferite.

Dacă considerăm întregul efect endoterm între zona notată cu a_h şi punctul m_2, constatăm, că putem împărţi acest efect endoterm — aşa cum se arată punctat — în două efecte care se suprapun în parte. Unul dintre ele corespunde ca formă şi temperatură de maximum primei bucle din diagrama termodiferenţială a hidratului de magneziu artificial (pl. II, fig. 1), iar celălalt primei bucle din diagrama termodiferenţială a hidratului de aluminiu artificial (pl. II, fig. 2). Se pare deci că o parte din

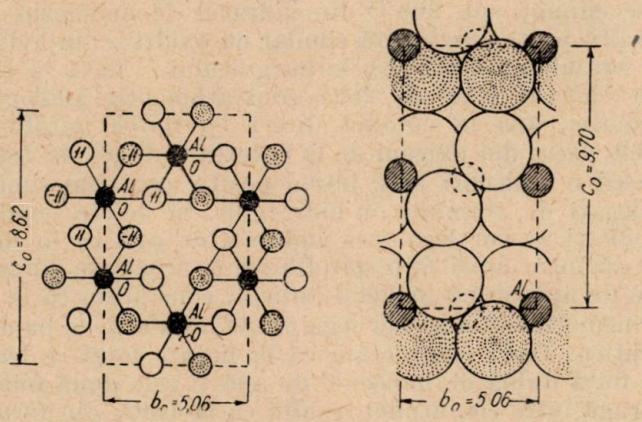


Fig. D. — Structura cristalină a hidrargilitului.

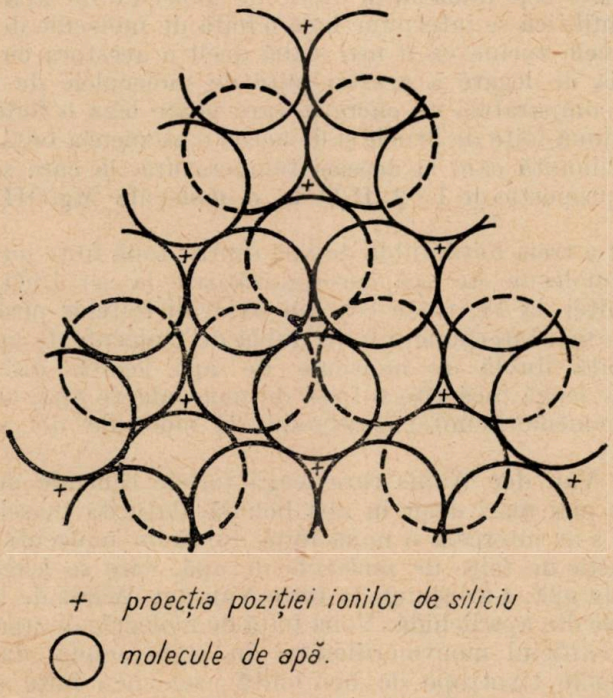


Fig. E. — Modul de așezare al moleculelor de apă într-o *foiță dublă* dintre două foițe pirofilitice din rețeaua montmorillonitei.

apa dintre foițele pirofilitice ale montmorillonitei este legată similar cu apa, care se elimină sub 200°C din hidratul de magneziu preparat artificial, iar o altă parte este legată similar cu oxidrilii din hidrargilit.

Dacă examinăm structura hidrargilitului — dată în figura D după A. G. Betehtin ([10], p. 262), constatăm prin analogie că în cazul montmorillonitei, apa în contact direct cu foițele pirofilitice se poate lega așa încît, între doi oxigeni de la exteriorul foiței de tetraedrii [SiO_4] să se găsească o moleculă apă, într-o poziție oarecum similară cu cea a oxidrililor legați de aluminiu în hidrargilit. În aceste condiții la fiecare tetraedru [SiO_4] se vor lega trei molecule de apă ca în figura E. Dacă considerăm că între două foițe pirofilitice se leagă un singur strat dublu de molecule de apă, după modelul indicat, constatăm că la cei $4SiO_2$ din formula montmorillonitei se vor lega $6H_2O$, în afară de oxidrilii din însăși foița pirofilitică. Dacă considerăm că la fiecare foiță se leagă în același mod cîte o foiță dublă de molecule de apă și cele două foițe de molecule de apă se leagă între ele, atunci rezultă că la $4SiO_2$ din formula montmorillonitei vor corespunde 12 molecule de apă peste cea din oxidrilii foițelor pirofilitice. Cele două strate duble de molecule de apă sînt legate între ele mai slab decît sînt legate de foițele pirofilitice.

Dacă între cele două foițe duble de molecule de apă legate fiecare la o foiță pirofilitică se interpune încă o foiță de molecule de apă, legătura noii foițe cu cele vecine va fi mai slabă decît a acestora cu foițele pirofilitice. Energia de legare a acestei foițe de moleculele de apă la foițele vecine va fi comparabilă cu energia, care poate lega o foiță de molecule de apă între două foițe de brucit și de aceea o asemenea foiță se va elimina din montmorillonită cam la aceeași temperatură, la care se elimină apa legată — în proporție de 1 / 2 H_2O la o moleculă $Mg(OH)_2$ — în *hidrobrucită*.

Această a treia foiță dublă de apă dintre două foițe pirofilitice ridică numărul de molecule de apă corespunzătoare la cei $4SiO_2$ din formula montmorillonitei la 18, peste cea din oxidrilii foițelor pirofilitice.

Dacă se mai interpune o foiță dublă de molecule de apă, adică dacă la fiecare foiță dublă de molecule de apă legată direct de tetraedrii [SiO_4] se leagă încă cîte o foiță de molecule de apă, atunci la $4SiO_2$ din formula montmorillonitei corespund 24 molecule de apă peste apa din pirofilit.

Forțele Van der Waals care leagă foițele centrale de molecule de apă sînt încă mai mari decît în apa lichidă, datorită masei foițelor pirofilitice. Dacă s-ar intercala o nouă foiță dublă de molecule de apă legate de data aceasta de foițe de molecule de apă, care se leagă tot la foițe de molecule de apă, s-ar ajunge la forțe Van der Waals de legare aproape identice cu cele din apa lichidă. Noua foiță de molecule de apă nu mai poate participa la edificiul montmorillonitei în stare solidă, dar este posibil ca în suspensiile tixotrope de bentonită asemenea foițe de apă legate ceva mai puternic decît în apa liberă să joace un rol.

Avînd în vedere cele ce preced, vom numi apa legată direct de tetraedrii [SiO_4] *apă de tip hidrargilitic* iar apa legată între foițe de *apă de tip hidrargilitic* o vom numi *apă de tip brucitic*.

Concordanța între cele expuse de noi și rezultatele obținute de W. F. Bradley, R. E. Grim și G. L. Clark (citat după W. Eitel, [8], p. 99), care arată că «montmorillonita (bentonita de Wayoming) reacționează cu apa nu prin interpoziție, ci prin formarea a cinci hidrați bine definiți. Plecînd de la structura fundamentală a pirofilitei s-au stabilit în diagrame de raze X, hidrați individualizați cu șase, douăsprezece, optsprezece și douăzeci și patru molecule de apă de hidratare».

Cele expuse de noi arată, că este vorba nu de hidrați în sensul chimic de legătură ionică, ci de hidrați determinați de legături de tip Van der Waals.

Înainte de a încheia considerațiile privitoare la structura rețelei cristaline a montmorillonitei, este util să menționăm, că propunerea de structură făcută de Hendricks și Jefferson (pl. IV, fig. 3), pentru a duce la *hidrați* de tipul celor constatați de W. F. Bradley, R. E. Grim și G. L. Clark ar trebui să cuprindă:

— pentru *hidratul* cu $6H_2O$ între foițele pirofilitice, trei foițe de molecule de apă pentru cel cu $12H_2O$ șase; pentru cel cu $18H_2O$ nouă și pentru cel cu $24H_2O$, douăsprezece.

Este greu de conceput ca 12 foițe de molecule de apă suprapuse să poată păstra încă un edificiu cristalin în stare solidă, în afară de aceasta distanța constatată în raze X între foițele pirofilitice nu lasă să încapă atîtea strate de molecule de apă.

Credem că imaginea structurală expusă este destul de clară și pe baza ei se pot ușor construi modele structurale.

Revenind la diagramele termodiferențiale trasate de noi constatăm că pentru bentonita naturală de Wayoming (pl. I, fig. 3), pe care o asimilăm cu o montmorillonită curată, aria buclei endoterme corespunzătoare eliminării *apei de tip brucitic* — notată *B* pe diagramă — este egală cu aria corespunzătoare *apei de tip hidrargilitic* — notată cu *H* pe diagramă.

Această constatare duce, în baza celor ce preced, la concluzia, că proba de bentonită de Wayoming studiată are între foițele pirofilitice două foițe duble de *apă de tip hidrargilitic* și două foițe duble de *apă de tip brucitic* adică maximum posibil de 24 molecule *apă interpirofilitică*, în stare solidă.

Dacă examinăm sub acest aspect și celelalte diagrame constatăm:

— La bentonita roză de Rugi (pl. I, fig. 4) *apa de tip brucitic* reprezintă aproximativ 1/2 din cea de *tip hidrargilitic*. Aceasta înseamnă că bentonita de Rugi are trei foițe duble de molecule de apă între foițele pirofilitice, adică 18 molecule de *apă interpirofilitică*.

— La bentonita de Valea Chioarului purificată prin spălare (pl. III, fig. 1) avem aceeași situație ca la bentonita de Wayoming. De asemenea și la cea nespălată (pl. III, fig. 2), care are impurități fără influență asupra raportului $\frac{B}{H}$.

— La bentonita de Orașul Nou spălată (pl. III, fig. 4) și nespălată (pl. III, fig. 3), raportul $\frac{B}{H}$ este aproximativ 1/3 între *apa de tip bru-*

citic și cea de *tip hidrargilitic*, deci bentonita este un amestec de aproximativ o parte montmorillonită cu două foițe duble de *apă hidrargilitică* și două părți de montmorillonită cu două foițe duble de *apă hidrargilitică* și o foiță dublă de *apă brucitică*.

— La bentonita naturală de Tufări (pl. III, fig. 7) raportul $\frac{B}{H}$ este aproximativ 1, adică partea activă din această bentonită impură este similară cu cea din bentonita Wayoming.

— La bentonita de Gura Sada (pl. III, fig. 5) $\frac{B}{H}$ este aproximativ $\frac{1}{1,5}$, adică este vorba probabil de un amestec de aproximativ două părți montmorillonită cu două foițe H, cu aproximativ două părți de montmorillonită cu două foițe H și două foițe B.

— Bentonita de Răzoare (pl. III, fig. 6) are $\frac{B}{H} = \frac{1}{4}$, adică este un amestec de o parte montmorillonită cu două foițe H și una B și o parte montmorillonită cu două foițe H.

— Bentonita de Carali (pl. III, fig. 8) are $\frac{B}{H}$ circa $\frac{1}{3}$ corespunde deci aceleiași constituții fizice ca și cea de Orașul Nou, de care diferă însă sensibil din punct de vedere chimic.

Aceste constatări asupra apei de tip B și de tip H coincid cu proprietățile bentonitelor respective.

Bentonitele cu multă apă de tip B au grad de umflare mare, dau suspensii cu caracter coloidal și foarte tixotrope, schimbă ușor ionii.

Cu cît cantitatea de apă de tip B scade cu atît bentonita are într-un grad mai redus proprietățile menționate.

Toate bentonitele studiate au și apă de tip B. Nu am avut nici-o bentonită alcătuită numai din montmorillonită cu apă de tip H. Este probabil că o asemenea bentonită este aproape total lipsită de proprietățile menționate, care sînt foarte slabe chiar și la raportul $\frac{B}{H} = \frac{1}{4}$, cum este în cazul bentonitei de la Răzoare.

Constatările noastre permit să precizăm noțiunile de montmorillonită și bentonită.

Sub denumirea de montmorillonită sînt cuprinse patru minerale distincte și anume:

1. Montmorillonita H, care are o singură foiță dublă de molecule de *apă de tip hidrargilitic* și a cărei existență rezultă din cercetările făcute de W. F. Bradley, R. E. Grim și G. I. Clark ([8], p. 99).

Noi nu am avut o asemenea montmorillonită, care are probabil aproape proprietățile pirofilitului.

2. Montmorillonita $2H$, care are două foițe duble de molecule de *apă de tip hidrargilitic* și care este prezentă în bentonitele de la noi, mai ales în cea de Răzoare.

Este un mineral care se înmoaie greu în apă și se umflă foarte puțin.

3. Montmorillonita $2H + B$, care are două foițe duble de molecule de *apă de tip hidrargilitic* și una de *apă de tip brucitic*. Bentonita roză de Rugi este formată din această montmorillonită.

4. Montmorillonita $2H + 2B$, care are două foițe duble de molecule de *apă de tip hidrargilitic* și două de *tip brucitic*. Bentonita de Wayoming și cea de Valea Chioarului sînt alcătuite din acest material.

Bentonitele în genere sînt amestecuri în diferite proporții de montmorillonite.

Montmorillonitele la care ne referim sînt dominant aluminoase. Nu posedăm saponită și notronită și nici varietăți de trecere cu mult magneziu sau fier spre a putea lămuri asemănările și deosebirile.

În lumina celor prezentate, se vor putea studia și clasifica rațional tot ansamblul de minerale din grupele pirofilit-talc și montmorillonită-saponită-notronită.

Din punct de vedere practic bentonitele se vor putea caracteriza perfect pe baza raportului $\frac{B}{H}$, care constituie credem, pînă în prezent, singura posibilitate de a preciza compoziția mineralogică a unei bentonite.

Revenind la transformările montmorillonitei de Wayoming în timpul încălzirii, constatăm, că dezorganizarea rețelei pirofilitice după eliminarea apei B și H, adică după aproximativ 300°C, are loc simultan cu pierderea apei de la marginea cristalelor pînă la 490°C, în intervalul dintre punctele m_2 și m_5. Intervalul $m_2 - m_5$ poate fi paralelizat la pirofilit cu intervalul $p_2 - p_5$.

Începînd de la temperatura punctului m_5 în sus nu se mai poate paraleliza transformarea foiței pirofilitice din montmorillonită cu cea a foiței pirofilitului, deoarece în montmorillonită intervin în rețea și ionii de fier și magneziu, care determină o transformare mai ușoară și reacții chimice în stare solidă diferite.

Fără a intra în detalii se poate afirma că între punctele m_6 și m_7 se face eliminarea ultimului rest de apă și se rupe total rețeaua cu formarea mai întîi a spinelului care este chimic terminată la temperatura punctului S. Peste temperatura punctului S se realizează creșterea cristalelor de spinel. La temperatura punctului M este realizată și formarea mullitului și la temperaturi mai mari creșterea cristalelor acestuia. Nu putem spune nimic asupra cristobalitei și sticlelor care iau naștere.

Trecînd de la bentonita de Wayoning la celelalte bentonite studiate, constatăm că detaliile de transformare pot diferi în funcție de compoziția chimică, care din tabloul anexat se vede că este destul de diferită.

Impuritățile de alte minerale decît montmorillonitele joacă un rol important la bentonitele de Tufări și Carali.

Prezența calciului în procent mai mare, pare a determina lățirea buclei corespunzătoare punctului S și probabil corespunde formării și a altor minerale în afară de spinel.

Tablou

Analize chimice

Denumirea	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P.C.
Bentonită de Wayoming *) . . .	62,52	22,45	—	3,89	0,75	2,46	—	—	—	6,18
Bentonită de Rugi .	51,25	18,25	—	5,95	2,02	1,95	—	—	—	20,31
Bentonită de Valea Chioarului . . .	63,26	15,87	—	1,39	1,30	2,59	2,52		0,20	13,20
Bentonită de Tufări.	56,30	20,06	—	5,59	4,30	1,87	—	—	—	12,00
Bentonită de Gura Sada	65,52	14,54	urme	1,34	2,08	0,20	2,39		urme	12,92
Bentonită de Răzoare	57,01	26,32	—	0,37	1,21	4,67	—	—	—	9,35
Bentonită de Carali	48,54	24,01	—	3,19	4,02	4,03	0,31		1,44	14,16

*) Pierderea mică la calcinare se explică prin eliminarea apei de tip bucitic în timpul uscării.

În bentonita de Carali este de remarcat prezenţa caolinitului, marcată de transformările din intervalul c_1—c_3 şi de accentuarea efectului exoterm M, corespunzător mullitului.

Credem că putem afirma că analiza termodiferenţială este foarte importantă pentru studiul bentonitelor.

Laboratorul de materii prime
al Institutului politehnic, Bucureşti

К ТЕРМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ МИНЕРАЛОВ ИЗ ПОРОД

II. ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТАЛЬКА, ПИРОФИЛИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая работа содержит результаты изучений термодиференциальным анализом пирофилита, талька, монтмориллонита, мусковита, биотита, лепидокрокита, антигорита, хризотила, полевого шпата, а также искусственно изготовленных для сравнения гидратов магния и алюминия.

Было обнаружено полное соответствие между термодифференциальными диаграммами и кристаллической решеткой изученных материалов. Минералы с подобной кристаллической решеткой имеют сходные термодифференциальные диаграммы.

Температуры, при которых имеют место наблюдаемые в термодифференциальных диаграммах структурные превращения, отличаются у минералов со сходной кристаллической решеткой в зависимости от присутствующих ионов, а, следовательно, в зависимости от энергии связей между ионами. Диаграммы пирофилита (табл. 1, рис. 1) и талька (табл. 1, рис. 2), а также мусковита (табл. 2, рис. 4) и биотита (табл. 2, рис. 5) ярко иллюстрируют своим сходством вышеуказанные установленные данные.

В случае изготовленного в лаборатории гидрата магния было установлено, что удаление воды в количестве полумолекулы свыше той, которая получается из формулы $Mg(OH)_2$, имеет место между 100 и 205° С с точно выделенным максимумом при 123° С.

Можно сделать вывод, что эта вода связана в кристаллической решетке, как указано на рис. С, так что можно говорит о гидрате брусита, который соответствует формуле $2\,Mg(OH)_2.H_2O$ и который автор предлагает назвать «гидробруситом».

Результаты, полученные в отношении гидрата алюминия, не вносят новых данных, а являются подтверждением уже известных данных по превращениям данного вещества.

Что касается бентонитов, то было сделано заключение, что они состоят из одной или нескольких разновидностей монтмориллонита.

Было установлено наличие четырех разновидностей монтмориллонита, названных монтмориллонит H, монтмориллонит 2H, монтмориллонит 2H+B и монтмориллонит 2H+2B.

Эти разновидности имеют, соответственно, 6, 12, 18 и 24 молекулы воды, между пирофилитными слоями. Вода типа H удаляется в том же самом диапазоне температур, как и вода, содержащаяся в гидраргилите, а вода типа B удаляется при той же температуре, что и из «гидробрусита». Наглядное представление о том, как вода связывается между пирофилитными слоями монтмориллонитов, дается на рис. E. В статье указывается, что свойства бентонитов зависят от соотношения между содержанием воды типа H и воды типа B.

Вода типа H содержится в двойных слоях (рис. E) молекул, находящихся вблизи слоев тетраэдров ($Si\,O_4$), а вода типа B связана так же, как и на рис. E, но между двойными слоями молекул воды типа H.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. A. — Кристаллическая решетка пирофиллита и кристаллическая решетка талька. Проекция по (100).

Рис. B. — Изменение удельного веса талька из Гепферсгрюна в зависимости от температуры (по O. Краузе).

Рис. C. — Распределение слоев молекул воды между слоями бруцита. *a* — разрез (0001) в решетке бруцита на уровне ионов Mg^{2+} (по Бетехтину); *b* — разрез (1010) в гидробруците.

Рис. D. — Кристаллическая структура гидраргиллита.

Рис. E. — Способ распределения воды в двойном слое молекул между двумя слоями пирофиллита в решетке монтмориллонита.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THERMIQUE DES MINÉRAUX DES ROCHES

II. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES TRANSFORMATIONS DU TALC, DE LA PYROPHYLLITE ET DE LA MONTMORILLONITE

(RÉSUMÉ)

Cette étude repose sur l'analyse thermique différentielle de la pyrophyllite, du talc, de la montmorillonite, ainsi que des hydrates de magnésium et d'aluminium, produits artificiels, pour comparaison.

On en déduit une parfaite concordance entre les diagrammes thermiques différentiels et le réseau cristallin des matériaux étudiés. Les minéraux aux réseaux similaires ont des diagrammes thermiques différentiels similaires.

Les températures auxquelles ont lieu les transformations perceptibles sur les diagrammes thermiques différentiels diffèrent, pour les minéraux à réseau similaire, en raison des ions présents, donc de l'énergie de liaison des ions. Les diagrammes de la pyrophyllite (pl. I, fig. 1) et du talc (pl. I, fig. 2) illustrent d'une façon frappante, par leur ressemblance, ces constatations.

Dans le cas de l'hydrate de magnésium préparé en laboratoire, on constate que l'élimination d'une quantité d'une demi-molécule d'eau, au delà de celle qui résulte de la formule $Mg(OH)_2$, a lieu entre 100° et 205°C, avec un maximum bien déterminé à 123°C.

On en tire la conclusion que cette eau est liée dans le réseau cristallin, comme dans la figure *C*, et que, par conséquent, on peut parler d'un hydrate de la brucite, qui correspond à la formule $2Mg(OH)_2.H_2O$ et que l'on propose de dénommer « hydrobrucite ».

Pour l'hydrate d'aluminium, nulles constatations particulières, mais concordance des transformations avec celles qui sont connues, vérifiées.

En ce qui concerne les bentonites, on arrive à la conclusion qu'elles sont constituées d'une ou de plusieurs variétés de montmorillonite.

On détermine quatre variétés de montmorillonite dénommées : montmorillonite H, montmorillonite 2H, montmorillonite 2H + B et montmorillonite 2H + 2B.

Ces variétés ont respectivement 6, 12, 18 et 24 molécules d'eau entre les feuillets pyrophyllitiques. L'eau du type H est éliminée dans le même intervalle de température que l'eau de l'hydrargillite ; l'eau du type B s'élimine à la même température que celle de l'« hydrobrucite ». La position de l'eau entre les feuillets pyrophyllitiques des montmorillonites est indiquée dans la figure *E*. On montre que les propriétés des bentonites dépendent du rapport entre le pourcentage d'eau du type H et celui du type B.

L'eau du type H est celle des feuillets doubles de molécules (fig. *E*) en liaison directe avec les feuillets de tétraèdres (SiO_4) et l'eau du type B este celle qui est fixée, toujours comme dans la figure *E*, mais entre les feuillets doubles de molécules d'eau du type H.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. A.—Les réseaux cristallins de la pyrophyllite et du talc vus en projection sur (100).

Fig. B. — Variations du poids spécifique du talc de Göpfersgrün, en raison de la température — d'après O. Krause.

Fig. C.— Position des feuillets de molécules d'eau entre les feuillets de brucite. *a*) Section (0001) à travers le réseau de brucite au niveau des ions Mg^{2+} —d'après Bétekhtine ; *b*) section (1010) à travers le réseau d'hydrobrucite.

Fig. D. — Structure cristalline de l'hydrargillite.

Fig. E. — Position des molécules d'eau, dans un *feuillet double* placé entre deux feuillets pyrophyllitiques du réseau de montmorillonite.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu și A. Dumitrescu, *Contribuții la studiul termic al mineralelor din roci. I. Analiza termodiferențială a transformărilor caolinitului si cuarțului în timpul încălzirii.* Studii și cercetări de metalurgie, 1957, t. II, nr. 1—2, p. 157.
2. C. W. Parmelle și I. R. Barrett, *Some pyrochemical properties of pyrophyllite.* Journal of the American Ceramic Society, 1938, nr. 21, p. 388.
3. F. H. Norton, *Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals.* Journal of the American Ceramic Society, 1939, nr. 22, p. 54.
4. Fr. Saueressing, *Gewinnung Aufbereitung, Veredlung und Verwendung von Talk, Talkmagnezit und Glimmertalkum.* Verlag von Wilhelm Knapp, Halle.
5. O. Krause, *Über keramische Magnesiumsilikate.* Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft, 1929, nr. 10, p. 94.
6. A. I. Avgustinik, P. Z. Tandura, și L. I. Kvercikova, *O mekanisme reacții v talke pri nagrevanii.* Journal prikladnoi Himii, 1949, nr. 22, p. 1150.
7. E. Thilo și G. Rogge, *Chemische Untersuchungen von Silikaten. VIII. Mittell: über die thermische Umwandlung des Anthophyllite* $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. *Über die Polymorphie des Magnesiummetasilikates und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1939, nr. 72, p. 341.
8. W. Eitel, *The physical chemistry of the silicates.* The University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1954.
9. P. F. Kerr, *A decade of research on the nature of clay.* Journal of the American Ceramic Society, 1938, nr. 21.
10. A. G. Betehtin, *Curs de Mineralogie.* Ed. tehnică, București, 1953.
11. F. Ulman *Enziklopädie der technischen Chemie.* Urban și Schwarzenberg, Berlin și Viena, 1931, 7. p. 429.
12. Gmelin-Kraut's, *Handbuch der anorganischer Chemie.* 1909, nr. 2, p. 391.
13. P. P. Budnikov, A. S. Berejnoi, A. I. Bulavin, G. V. Kukolev, V. I. Perevalov și I. S. Smelianski, *Tehnologia produselor ceramice.* Ed. tehnică, București, 1951.
14. Ch. Kifer, *Stabilité et classification des minéraux phylliteux.* Revue des matériaux de construction de travaux publics (edition C), 1951, nr. 429, p. 141.
15. A. B. Searle, *Refractory materials: their manufacture and uses.* Charles Griffin et Company, Londra, 1924.

CIMENTURI METALURGICE DE STRONŢIU

DE

AL. BRANISKI

1. INTRODUCERE

Cimenturile metalurgice obişnuite (de calciu) sînt *lianţi hidraulici amestecaţi*, obţinuţi prin măcinare împreună şi amestecare intimă la rece a zgurii metalurgice bazice de furnal cu clincher de ciment portland, în proporţii bine definite.

Cimenturile metalurgice sînt de două feluri : *cimenturi de furnal* şi *cimenturi portland metalurgice*.

Cimenturile de furnal conţin peste 30% pînă la maximum 85% zgură metalurgică bazică şi sub 70% pînă la 15% clincher de ciment portland.

Cimenturile portland metalurgice conţin numai 15% pînă la maximum 30% zgură metalurgică bazică şi restul pînă la sută clincher de ciment portland. Caracteristicile tehnologice ale cimenturilor portland metalurgice sînt atît de asemănătoare cu acelea ale cimenturilor portland, că nu se face nici o deosebire între utilizările şi metodele de încercare ale acestor cimenturi.

Cimenturile de furnal sînt cimenturile metalurgice la care proprietăţile hidraulice ale zgurii metalurgice ies foarte mult în evidenţă. Caracteristicile tehnologice ale cimenturilor de furnal depind deci într-o măsură mult mai mare de proprietăţile zgurii metalurgice decît caracteristicile tehnologice ale cimenturilor portland metalurgice. Zgura metalurgică bazică este foarte înrudită cu clincherul de ciment portland.

Diferenţa între zgura metalurgică bazică şi clincherul de ciment portland, constă numai în raportul *cantitativ* al componenţilor lor chimici, *calitativ* aceştia rămînînd aceiaşi.

Zgura metalurgică este de fapt un clincher de ciment portland mai puţin bazic, adică un clincher cu un conţinut mai redus de calce. Ea se comportă ca un ciment silicatic dicalcic cu întărire înceată, priza ei fiind activată în special de către cimenturile silicatice alcalino-pămîntoase,

adică de către clincherele măcinate de cimenturi silicatice de calciu, stronțiu sau bariu, adăugate.

Cimenturile metalurgice obișnuite (de calciu), ca și toate cimenturile cunoscute pînă azi, prezintă printre altele inconvenientul de a nu rezista destul de bine la atacul chimic provocat de soluțiile sulfatice, respectiv de apa de mare.

2. SCOPUL LUCRĂRII

Scopul acestei lucrări a fost de a constata dacă oxidul de calciu poate fi înlocuit în componentul clincher al cimenturilor metalurgice obișnuite (de calciu) prin oxid de stronțiu și de a obține noi cimenturi metalurgice alcalino-pămîntoase cu rezistențe mărite la atacul apei de mare.

3. MATERIILE PRIME FOLOSITE

Materiile prime folosite la obținerea cimenturilor metalurgice de stronțiu au fost : o zgură metalurgică bazică de furnal obișnuită (de calciu) și un clincher de ciment de stronțiu [3] a căror compoziții chimice sînt indicate în tabloul nr. 1.

Zgura metalurgică de furnal utilizată a fost o zgură bazică, ușoară, granulată, cu puțin fier și mangan, de culoare albicioasă-cenușie. Zgura metalurgică grea, cu mult fier și mangan, de culoare cafenie sau negricioasă, trebuie exclusă cu desăvîrșire de la utilizare, deoarece fierul și manganul conținut se transformă cu timpul în oxid de fier și oxid de mangan, iar aceștia din urmă provoacă fenomene de expansiune foarte supărătoare în masa cimentului întărit.

Tabloul nr. 1

Analiza chimică %	Zgură metalurgică bazică, obișnuită (de calciu)	Clincher de ciment de stronțiu
SiO_2	33,50	10—15
Al_2O_3	13,63	4— 7
Fe_2O_3	1,02	3— 6
MnO	0,31	—
CaO	47,63	0— 3
SrO	—	71—76
MgO	1,81	0— 2
Alcalii	—	0— 2
CaS	2,68	—

Zgura metalurgică folosită trebuie să fie cît mai bine desulfurată, deoarece altfel se favorizează ruginirea armăturei de fier în interiorul betonului armat. Ea trebuie să fie granulată (răcită brusc) și necristalizată (sticloasă), pentru a putea fi ușor activată de către clincherele cimenturilor alcalino-pămîntoase în stare de pulberi fine.

Clincherul de ciment de stronțiu [1] și [2] este un clincher pe bază de silicat tristronțic [4] și [5]. El se obține prin ardere pînă la stinterizare

(clincherizare), la temperatura de 1460 — 1520°C, a unui amestec omogen de pulberi foarte fine de stronțianită ($SrCO_3$), coelestină ($SrSO_4$) sau carbonat de stronțiu artificial și caolin sau argilă refractară necalcaroasă, cu un mic adaos de cuarțită (SiO_2) și cenușă de pirită (Fe_2O_3) la nevoie, în proporții astfel alese ca cimentul de stronțiu rezultat să corespundă unui ciment portland la care oxidul de calciu (CaO) a fost înlocuit prin oxid de stronțiu (SrO).

Procesul tehnologic de fabricare al clincherului de ciment de stronțiu [1] și [2] este identic cu procesul tehnologic de fabricare al clincherului de ciment portland, cu singura deosebire că temperatura de ardere a clincherului este ceva mai înaltă.

4. PROCESUL TEHNOLOGIC DE FABRICARE AL CIMENTURILOR METALURGICE DE STRONȚIU

Din întreaga gamă de cimenturi metalurgice de stronțiu s-au cercetat în această lucrare numai două cimenturi de furnal și două cimenturi portland metalurgice și anume :

1) *Cimentul de furnal de stronțiu A*, obținut din 70% zgură metalurgică de calciu cu 30% clincher de ciment de stronțiu.

2) *Cimentul de furnal de stronțiu B*, obținut din 50% zgură metalurgică de calciu cu 50% clincher de ciment de stronțiu.

3) *Cimentul portland metalurgic de stronțiu C*, obținut din 30% zgură metalurgică de calciu cu 70% clincher de ciment de stronțiu.

4) *Cimentul portland metalurgic de stronțiu D*, obținut din 15% zgură metalurgică de calciu cu 85% clincher de ciment de stronțiu.

Toate aceste patru cimenturi metalurgice de stronțiu sînt de culoare cenușie. Culoarea lor este cu atît mai deschisă (mai cenușie-albicioasă) cu cît conținutul lor de zgură metalurgică este mai mare. Culoarea cimenturilor de furnal de stronțiu este deci în general mai deschisă decît culoarea cimenturilor portland metalurgice de stronțiu.

Procesul tehnologic de fabricare al cimenturilor metalurgice de stronțiu constă din următoarele trei operații fizico-mecanice fundamentale :

a) Granularea zgurii metalurgice bazice obișnuite (de calciu) în momentul cînd ea iese din furnal, prin injectare de aburi sau aer, respectiv prin turnare în apă rece ;

b) Uscarea zgurii granulate, dacă granularea se face cu apă sau abur ;

c) Măcinarea fină împreună și amestecarea intimă, la rece, în proporțiile stabilite, a zgurii metalurgice și a clincherului de ciment de stronțiu, cu un mic adaos (2—3%) de ghips sau coelestină, pentru reglarea prizei.

5. REZISTENȚELE MECANICE ALE CELOR 4 CIMENTURI METALURGICE DE STRONȚIU

S-au determinat rezistențele la compresiune și rezistențele la tracțiune ale cimenturilor de furnal de stronțiu *A* și *B*, cît și ale cimenturilor

portland metalurgice de stronțiu *C* și *D* după : 7 zile, 28 zile și un an, iar acestea s-au comparat cu rezistențele mecanice ale cimentului de stronțiu [1] și [2] după : 7 și 28 zile, 3 și 6 luni, un an, 5 și 10 ani de la facerea prizei. După cum se arată în tabloul nr. 2, aceste rezistențe mecanice cresc în general, după cum este și normal să fie, cu creșterea conținutului de clincher de ciment de stronțiu, respectiv cu scăderea conținutului de zgură metalurgică a cimenturilor metalurgice de stronțiu. Aceste rezistențe mecanice nu trebuie considerate ca maximale, ci, oarecum ca rezistențe minimele (informative), deoarece ele reprezintă valori întîmplătoare ale unui singur ciment de acest fel și nu valorile celui mai bun ciment posibil.

Tabloul nr. 2

Rezistențele mecanice în kg/cm² (*T* = tracțiune, *C* = compresiune) ale celor patru cimenturi metalurgice de stronțiu, în comparație cu rezistențele mecanice ale cimentului silicatic de stronțiu

Durata	Cimentul de furnal de stronțiu				Cimentul portland metalurgic de stronțiu				Cimentul de stronțiu (pentru comparație)	
	A		*B*		*C*		*D*			
	T	*C*	*T*	*C*	*T*	*C*	*T*	*C*	*T*	*C*
7 zile	24,8	289	26,2	295	28,6	316	31,5	304	30,4	367
28 zile	35,1	395	35,8	414	37,3	428	37,1	441	37,8	461
3 luni									46,1	549
6 luni									47,7	608
1 an	48,8	634	50,3	657	51,0	649	51,8	666	51,5	680
5 ani									53,5	693
10 ani									54,2	687

6. REZISTENȚELE LA ATACUL APEI MĂRII NEGRE A CIMENTURILOR METALURGICE DE STRONȚIU

Determinîndu-se de noi compoziția chimică a apei Mării Negre din portul Mangalia și făcînd abstracție de conținutul redus de carbonați, borați, bromuri și ioduri alcaline și alcalino-pămîntoase, indicate sub denumirea generică de „alte săruri", s-a constatat că un litru de apă de mare conține :

NaCl	12,51	grame
$MgCl_2$	1,95	„
$MgSO_4$	1,62	„
$CaSO_4$	0,68	„
KCl	0,43	„
Alte săruri	0,14	„
Total săruri	17,33	grame la litru

Din toate aceste săruri, sulfatul de magneziu produce în cimenturi efectele cele mai distructive.

Rezistența la atacul apei de mare ale celor patru cimenturi metalurgice de stronțiu s-a determinat pe prisme numerotate de beton de

7 × 7 × 35 cm, în comparație cu : un ciment portland, un ciment de furnal obișnuit de calciu (de proveniență germană), de tipul *A* (70% zgură metalurgică și 30% clincher de ciment portland), un ciment aluminos obișnuit, de calciu (de proveniență franceză) și un ciment de stronțiu (ciment silicatic de stronțiu, pe bază de silicat tristronțic).

Prismele de beton au fost fixate în lăzi de lemn deschise și ținute complet sub apa mării timp de 15 ani (1932—1947).

În fiecare an aceste prisme au fost scoase în timpul verii, din apa mării, curățate de flora sau fauna depusă, uscate și cîntărite. După cercetare, ele au fost din nou fixate în lăzi de lemn deschise și scufundate în mare, pe fund stîncos și nu nisipos, pentru a evita o eventuală eroziune provocată de nisip și valurile mării.

Pentru ca prismele de beton să fie mai ușor atacate de apa mării, ele nu au fost depozitate la aer (expuse acțiunii bioxidului de carbon din atmosferă) mult timp înainte de scufundare, ci numai timp de două zile, iar densitatea lor a fost dinadins ținută cît mai jos cu putință, îngrijindu-se totuși de o fasonare cît mai uniformă a prismelor de beton.

Pentru a asigura pe lungă durată o cît mai perfectă fixare a capetelor prismelor de beton de capacele lăzilor de lemn, prismele de beton au fost uniform impregnate, la cald, la ambele capete, cu parafină.

După natura cimenturilor, prismele de beton au suferit, în decursul celor 15 ani, următoarele avarii progresive :

— Știrbirea muchiilor și solzirea suprafețelor,
— Dedurizarea probelor pe adîncime redusă,
— Apariția de crăpături la muchii și suprafețe,
— Rotunjirea muchiilor,
— Desagregarea probelor pe adîncime mare,
— Căderea muchiilor,
— Pierderea importantă de substanță și
— Distrugerea completă a probelor.

Din numărul foarte mare de constatări culese, nu s-au putut formula totuși concluzii amănunțite pentru fiecare caz în parte, ci numai concluzii generale. Acestea sînt pe scurt, următoarele :

O distrugere completă a prismelor de beton s-a constatat, după 11 ani, la probele cu ciment portland, iar după 13 ani, la probele cu ciment aluminos obișnuit (de calciu).

Prismele de beton cu ciment de furnal obișnuit (de calciu) prezentau după 15 ani, următoarele avarii în urma atacului apei de mare : o dezagregare pronunțată pe adîncime foarte mare și o pierdere importantă de substanță.

Prismele de beton cu ciment de stronțiu (pe bază de silicat tristronțic) și acelea cu cimenturi metalurgice de stronțiu (cimenturi de furnal de stronțiu *A* și *B* și cimenturi portland metalurgice de stronțiu *C* și *D*) au avut după 15 ani, o comportare analoagă față de atacul apei de mare. Ele s-au dovedit a fi cu mult mai rezistente la atacul apei de mare decît cimentul portland, cimentul aluminos obișnuit și cimentul de furnal obișnuit.

După 15 ani de ședere în apa Mării Negre, prismele de beton cu cimenturi metalurgice de stronțiu sau ciment de stronțiu, prezentau numai o pronunțată dedurizare pe adîncime redusă, cît și știrbirea muchiilor și solzirea suprafețelor probelor de beton.

Rezistențele la atacul apei de mare în special și la atacul soluțiilor sulfatice în general, a cimenturilor metalurgice de stronțiu și a cimentului silicatic de stronțiu, sînt cu mult mai mari decît rezistențele respective ale cimenturilor obișnuite (de calciu) corespunzătoare.

7. CONCLUZII

S-a constatat că oxidul de calciu poate fi înlocuit prin oxidul de stronțiu în componentul clincher de ciment portland al cimenturilor metalurgice obișnuite (de calciu). S-au obținut noi cimenturi metalurgice alcalino-pămîntoase : *cimenturi metalurgice de stronțiu*, sub formă de *cimenturi de furnal de stronțiu* și *cimenturi portland metalurgice de stronțiu*, din zgură metalurgică bazică obișnuită (de calciu) și clincher de ciment de stronțiu (ciment silicatic, pe bază de silicat tristronțic).

Aceste cimenturi metalurgice de stronțiu s-au dovedit a fi cu mult mai rezistente la atacul apei de mare decît cimenturile metalurgice obișnuite (de calciu), cimenturile portland sau cimenturile aluminoase obișnuite (de calciu).

СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ЦЕМЕНТЫ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Из обыкновенного основного металлургического шлака (известковый шлак) и цементного клинкера, содержащего стронций (силикатный цемент на основе трехстронцевого силиката : $3SrO . SiO_2$) были получены новые щелочноземельные металлургические цементы.

Как и обычные металлургические цементы (известковые), так и стронцийсодержащие цементы, делятся на два типа : стронцийсодержащие доменные цементы (Strontium–Hochofenzemente) и стронцийсодержащие металлургические портланд-цементы (Strontium-Eisenportlandzemente).

Новые металлургические щелочноземельные стронцийсодержащие металлургические цементы были испытаны на механическое сопротивление (растяжение и сжатие) в течение 7 дней, 28 дней и 1 года, а также на стойкость по отношению к действию морской воды.

Было установлено, что металлургические стронцийсодержащие цементы являются лучшими цементами для морских сооружений, чем портланд-цементы, глиноземистые цементы и металлургические це-

менты (доменные и обычные металлургические известковые портланд-цементы). Следовательно, эти новые цементы являются наилучшими известными до сих пор цементами, используемыми для морских сооружений.

CIMENTS MÉTALLURGIQUES DE STRONTIUM

(RÉSUMÉ)

Des ciments métallurgiques alcalino-terreux nouveaux, sous forme de ciments métallurgiques de strontium, ont été préparés à partir du laitier basique ordinaire (de calcium) et du clinker de ciment de strontium (ciment silicatique à base de silicate tristrontique : $3SrO.SiO_2$).

De même que les ciments métallurgiques ordinaires (de calcium), ceux de strontium sont également de deux catégories : ciments de haut fourneau de strontium (*Strontium-Hochofenzemente*) et ciments de fer de strontium (*Strontium-Eisenportlandzemente*). Les résistances mécaniques (à la traction et à la compression) des nouveaux ciments métallurgiques alcalino-terreux (de strontium) ont été déterminées à 7 jours, à 28 jours et à un an, ainsi que leur résistance à l'attaque par l'eau de mer.

Il résulte des recherches entreprises que les ciments métallurgiques de strontium sont des ciments marins meilleurs que les ciments portland, les ciments alumineux ou les ciments métallurgiques (de haut fourneau et de fer) ordinaires (de calcium), en quelques mots, des ciments marins meilleurs que tous les ciments hydrauliques ordinaires (de calcium), connus jusqu'à présent.

BIBLIOGRAFIE

1. Braniski Al., Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, 1948, t. 30, nr. 9, p. 563; Revue des Matériaux, Paris, 1949, nr. 404, p. 154.
2. Braniski Al., Cement and Lime Manufacture, London, martie 1950, p. 30—32.
3. Kühl Hans, Zement-chimie, Verlag Technik, Berlin, 1952, vol. II, 75 și 557.
4. Massazza Franco, La chimica e l'Industria, 1955, t. 37, nr. 12, p. 939.
5. Nurse R. W., Journal of Applied Chemistry, 1952, t. 2, nr. 5, p. 244.

B. G. LIVŞIŢ, *Fiziceskie svoistva metalov i splavov* (Proprietăţile fizice ale metalelor şi aliajelor). Maşghiz, Moscova, 1956, 352 pag.

La sfîrşitul anului 1956 a apărut în editura Maşghiz, Moscova o nouă ediţie a cărţii *Proprietăţile fizice ale metalelor şi aliajelor* de cunoscutul om de ştiinţă sovietic B. G. Livşiţ. În comparaţii cu primele ediţii*) aceasta din urmă se prezintă mult îmbunătăţită. Sînt introduse cu această ocazie, două noi capitole, unul (cap. VIII), tratînd modulul de elasticitate, iar celălalt (cap. IX), frecările interne.

După cum însuşi autorul arată în introducere, scopul principal al cărţii este de a prezenta dependenţa proprietăţilor fizice de compoziţia şi structura metalelor şi aliajelor. În acelaşi timp se urmăreşte şi o descriere a reprezentărilor moderne şi a principiilor de determinare a fiecărei proprietăţi fizice luată în consideraţie.

Materialul cărţii este împărţit în nouă capitole. Primul capitol este rezervat precizării unor noţiuni privind elementele metalice şi fazele ce apar în sistemele de aliaje. Cu această ocazie, se face o scurtă trecere în revistă a structurii electronice a elementelor, a tipurilor de legături ce ţin atomii uniţi în stare solidă, a reţelelor cristaline precum şi a fazelor metalice. Celelalte capitole sînt consacrate proprietăţilor termice, magnetice, electrice, termoelectrice, volumetrice, elastice şi frecărilor interne. Aceste aspecte sînt considerate separat, fiecare în cîte un capitol, urmărindu-se schema logică ce constă din prezentarea mărimilor ce intră în consideraţie, a legăturilor dintre ele, a metodelor de măsurare a acestor mărimi, a metodelor de studiu specifice proprietăţii respective şi în sfîrşit, aplicarea la starea metalică a noţiunilor astfel conturate.

S-a acordat o atenţie deosebită capitolelor ce tratează despre proprietăţile termice, magnetice şi electrice. Sînt dezvoltate cu această ocazie metodele de studiu a cineticii transformărilor de fază cu ajutorul proprietăţilor termice şi electromagnetice. De asemenea sînt discutate cele mai noi interpretări ale proprietăţilor fizice respective, în lumina concepţiilor fizicii moderne. Nu lipsesc nici consideraţiile asupra proprietăţilor de semiconductibilitate ale unor faze metalice.

Pentru metalurgişti citirea acestei cărţi este deosebit de atrăgătoare. În ciuda marii diversităţi a materialului tratat, cartea se prezintă ca un tot unitar, cu un pronunţat caracter metalurgic.

Aceste calităţi o fac să devină deosebit de utilă în special pentru cei ce se îndeletnicesc cu studiul materiei metalice.

N. Geru

---

*) B. G. Livşiţ, *Proprietăţile fizice ale metalelor negre*. Metallurgizdat, Moscova, 1937; Idem, *Proprietăţile fizice ale aliajelor*. Metallurgizdat, Moscova, 1946.

M. G. LOZINSKI, *Visokotemperaturnaia metallografia* (Metalografia la temperaturi înalte). Maşghiz, Moscova, 1955, 312 pag.

Lucrarea reprezintă o monografie despre aparatele şi metodele folosite în domeniul metalografiei la temperaturi înalte şi despre rezultatele obţinute, mai ales în U.R.S.S., în acest domeniu relativ puţin cunoscut şi de un interes deosebit de mare în etapa actuală de dezvoltare a teoriei metalelor şi aliajelor şi a utilizării acestora.

Autorul, M. G. Lozinski, este un cercetător bine cunoscut specialiştilor prin realizări valoroase obţinute în construcţia aparatelor necesare studiului structurii şi proprietăţilor metalelor şi aliajelor la temperaturi înalte şi prin cercetările efectuate în acest domeniu. El este unul din eminenţii elevi şi colaboratori ai lui Nikolai Timofeievici Gudţov şi lucrările sale constituie o continuare a cercetărilor începute în U.R.S.S. de Baikov şi Gudţov.

Cartea este alcătuită din două părţi.

În prima parte, formată din patru capitole, se descrie aparatura necesară şi metodele noi de cercetare a structurii şi proprietăţilor materialelor metalice la temperaturi înalte.

În capitolul I se expun particularităţile procesului de încălzire în vid a metalelor şi aliajelor, în legătură cu activitatea chimică a lor şi cu vaporizarea selectivă a elementelor de pe suprafaţa probelor. De asemenea se dau indicaţii preţioase cu privire la procedeele de încălzire, alegerea probelor şi cu privire la metodele de reglare şi control a temperaturii.

Capitolul II cuprinde o descriere a elementelor constitutive ale sistemelor de obţinere a vidului, utilizate la instalaţiile pentru cercetarea metalelor şi aliajelor, a procedeelor de control a vidului şi a scurgerilor în spaţiul vidat, precum şi a metodei de calcul orientativ al sistemului de vidare ce se utilizează în instalaţiile metalografice şi de determinare a unor proprietăţi fizico-mecanice la temperaturi înalte.

Instalaţiile şi aparatele pentru cercetarea metalelor şi aliajelor încălzite în vid la temperaturi înalte sînt amănunţit prezentate în capitolul III. În cadrul acestui capitol se descriu instalaţiile pentru studiul microscopic, aparatele pentru determinarea durităţii şi a altor proprietăţi mecanice, aparatele pentru determinarea conductibilităţii termice şi electrice, pentru studiul difuziunei, a transformărilor de fază, prin încălzirea probelor în spaţii cu vid înaintat, precum şi a altor procese ce au loc la temperaturi înalte.

În partea a doua a monografiei, formată din şase capitole, se face o prezentare sistematică a rezultatelor cercetărilor efectuate cu ajutorul aparatelor şi instalaţiilor de tipul celor menţionate.

Capitolul I prezintă, în linii generale, metoda folosită în cercetările efectuate, a căror rezultate se expun în capitolele următoare.

Capitolul II conţine o largă expunere a rezultatelor cercetărilor metalografice efectuate la temperatura camerei şi la temperaturi înalte în vid, asupra probelor de fier, nichel, cobalt, wolfram, molibden, titan, iridiu, rhodiu, platină, paladiu şi a altor metale pure, precum şi asupra probelor de oţeluri, fonte şi aliaje neferoase de diferite compoziţii. Printre altele, s-au studiat procese de recristalizare şi deplasare a limitelor grăunţilor, structura regiunilor de limită, structura grăunţilor de austenită, apariţia liniilor de alunecare şi a maclelor după încălzirea şi răcirea în vid, procese de transformări structurale în stare solidă, procese de formare şi dizolvare a grafitului în oţeluri cu conţinut ridicat de carbon şi în fonte.

Capitolul III ne informează asupra datelor obţinute prin încercările efectuate pentru determinarea modulului de elasticitate, a decrementului de amortizare (care caracterizează frecarea internă) şi a durităţii unor metale şi aliaje încălzite în vid în diferite condiţii, şi conţine

și o scurtă expunere asupra procesului de deformare și a fluajului metalelor și aliajelor încălzite în vid.

Capitolul IV conține un studiu scurt al procesului de vaporizare a metalelor și aliajelor încălzite în vid, cercetările fiind efectuate cu metoda măsurării rezistenței electrice.

În capitolul V autorul ne prezintă rezultatele studiului metalografic și cu alte metode a proceselor de difuziune superficială în metale și aliaje încălzite în vid, precum și al proceselor de prindere sub presiune a pieselor metalice în contact la temperaturi joase.

Capitolul VI se referă la utilizarea practică a metodelor de cercetare a metalelor și aliajelor încălzite în vid pentru studiul durabilității sculelor tăietoare.

Utilizînd metodele menționate, se pun în evidență particularități interesante ale diferitelor procese studiate, neobservate în alte condiții de cercetare.

De remarcat bogăția de date cu privire la construcția aparatelor și la metode, pe care autorul le pune la dispoziția cititorilor. Datele experimentale și numeroasele micrografii, excepțional de bine reproduse, constituie un material interesant și necesar pentru cercetătorii și inginerii ce lucrează în metalurgie fizică și în domeniile apropiate. Monografia conține un bogat material bibliografic reflectînd lucrările publicate în diverse țări în domeniul metalografiei la temperaturi înalte.

B. Rotenștein

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul II 1957

INDEX ALFABETIC

METALURGIE FIZICĂ

	Nr.	Pag.
BOLGIU MARIA, Spectrele de temperatură şi utilizarea lor ca metodă nouă de cercetarea materiei, cu exemplificare în cazul fierului şi al cîtorva oţeluri	4	415
GERU N., ILIESCU P., MOROIANU A. şi CRUCIANU E., Despre structura şi proprietăţile magnetice ale unor aliaje din sistemul Fe-C-Al	4	397
PROTOPOPESCU MARIUS, Contribuţii la studiul durificării aluminiului tehnic prin trefilare la rece	1—2	9
PROTOPOPESCU MARIUS, Despre cinetica fenomenului de pre-precipitare într-un aliaj de tip duraluminiu	3	221
PROTOPOPESCU MARIUS, Contribuţii la studiul durificării aluminiului tehnic prin aliere cu procente mici de elemente de adaos	4	425
RAŞEEV D., Unele probleme ale cineticii transformărilor izotermice în stare solidă la fonte cu grafit nodular. Grafitizarea, formarea austenitei, descompunerea perlitei	3	241
SOFRONI L., Influenţa siliciului asupra tratamentului termic al fontei cu grafit nodular	1—2	23

METALURGIE EXTRACTIVĂ

BUZINCU J. şi NICOLAID M., Prezenţa germaniului în minereurile romîneşti	1—2	7
ISPAS M., Studiul unor minereuri de fier sărace şi silicioase din R.P.R.	3	311
MANTEA ŞT., BUZINCU J. şi PETRESCU N., Contribuţii la îmbunătăţirea tratamentului pirometalurgic al concentratelor plumboase	1—2	69
NEGRESCU TRAIAN TR., Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. V. Capacitatea de absorbţie, pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—FeO, în stare lichidă la 1500°C	1—2	37
NEGRESCU TRAIAN TR., Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. VI. Capacitatea de absorbţie pentru sulf a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—MnO, în stare lichidă, la 1425°C	3	265
NEGRESCU TRAIAN TR., Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. VII. Capacitatea de absorbţie pentru sulf a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—BaO, în stare lichidă, la 1500°C	4	447
ŞTEFĂNESCU CL., VINEŞ V. şi SOFRONI L., Folosirea fontei cu grafit nodular în construcţia maşinilor agricole	3	321
TRIPŞA IOSIF, Contribuţii la studiul experimental al viscozităţii zgurilor Martin bazice. I. Studiul viscozităţii şi conductivităţii zgurilor bazice în laborator	3	259

METALURGIA PULBERILOR

ATANASIU I. şi CĂLUŞARU A., Asupra obţinerii electrolitice a pulberilor metalice	3	337
DAN G., ŞTEFAN O. şi PROTOPOPESCU A., Studiu asupra cuzineţilor din fier poros cu proprietăţi de rezistenţă la uzură îmbunătăţite	4	465

	Nr.	Pag.
DOMŞA A. şi MÜLLER G., Utilizarea forţelor de arsură de la laminare pentru confecţionarea pieselor de maşini prin metalurgia pulberilor	1—2	79
DOMŞA A., MOLDOVAN V. şi NICOLAE V., Asupra utilizării lubrifianţilor la presarea pulberilor metalice	1—2	87
DOMŞA ALEXANDRU şi COLAN HORIA, Cîteva dintre problemele studiului metalografic al pieselor sinterizate din pulberi metalice	1—2	99
DOMŞA A., MÜLLER G., BERECZKI T. şi KOVÁCS ŞT., Asupra folosirii încălzirilor prin curenţi de înaltă frecvenţă pentru sinterizarea pulberilor metalice şi în special a celor refractare	1—2	113
LĂBUŞCĂ ELENA şi LĂBUŞCĂ NICOLAE, Cercetări experimentale asupra proprietăţilor specifice ale materialelor dure mineralo-ceramice romîneşti pentru prelucrarea metalelor prin aşchiere	1—2	121
LĂBUŞCĂ ELENA şi STANCU GHEORGHE, Influenţa gradului de miterizare asupra proprietăţilor magnetice ale feriţilor dubli de nichel	4	483
PRELUCRAREA MATERIALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE		
CUIDA OLEG, Îngroşarea şi subţierea pereţilor ţevilor din oţel (fără sudură) în urma tragerii la „gol"	4	491
MICULESCU R., Contribuţii la îmbunătăţirea procesului tehnologic de fabricaţie a bandajelor la C. M. Reşiţa	3	351
MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE		
BOLGIU OVIDIU şi DUMITRESCU AURELIA Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. I. Analiza termodiferenţială a transformărilor caolinitului şi cuarţului în timpul încălzirii	1—2	155
BOLGIU OVIDIU şi DUMITRESCU AURELIA, Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. II. Analiza termodiferenţială a transformărilor talcului, pirofilitului şi montmorillonitelor	4	523
BRANISKI AL., Cimenturi metalurgice de stronţiu	4	545
DOBRESCU LUIGI, Studiul termodinamic al acţiunii reactivilor în flotaţia minereurilor	1—2	171
HUBER PANU L. şi POPA EMIL, Contribuţii la stabilirea unei metode de calcul a capacităţii maşinilor de măcinare	4	499
IANU A., TOTOESCU D., STECLACI A. şi BĂDICĂ V., Studii asupra valorificării gabrourilor de la Ciungani	3	361
VANCI GH. şi MALTEZEANU GABRIELA, Contribuţii la valorificarea piritelor aurifere sărace din R.P.R.	1—2	137
DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE		
DULĂMIŢĂ T., Cu privire la ipotezele şi la evoluţia teoriei în problema structurii şi proprietăţilor materialelor metalice	1—2	195
DULĂMIŢĂ T., Cu privire la unele probleme de teorie a structurii şi proprietăţilor mecanice ale metalelor	3	375
RECENZII ŞI INFORMAŢII		
BOCIVAR A. A.. Metallovedenie (Metalurgie fizică) de Dulămiţă T.	1—2	203
BOZORTH RICHARD M., Ferromagnetizm (Feromagnetism) de Geru N	1—2	204
BRADFORD JOHN, Radioisotopes in industry (Izotopi radioactivi în industrie) de Kathrein Alfred	3	387
COMSTOK GEORGE F., Titanium in Iron and Steel de Dan G.	1—2	201
LIVŞIŢ B. G., Fiziceskie svoistva metalov i splavov (Proprietăţile fizice ale metalelor şi aliajelor) de Geru N.	4	553
LOZINSKI M. G., Vîsokotemperaturnaia metallografia (Metalografia la temperaturi înalte) de Rotenştein B.	4	554

	Nr.	Pag.
POLUHIN P. U., Prokatka i kalibrovka dvutavrovîh balok (Laminarea și calibrarea dublului T) de Bercu S.	3	383
SPIȚÎN V. Z., KODOCIOV P. N., GOLUTVINA M. M., KUZINA A. F. și SOKOLOVA Z. A., Metode de lucru cu indicatori radioactivi, de Rizescu C.	3	388
TARNOVSKI I. I., POZDEEV A. A. și LIASKOV V. B., Deformația metalla pri prokatka (Deformația metalului în laminare) de R. Fischgold . . .	3	384
VASCENKO K. I. și SOFRONI L., Magnievîi ciugun (Fonta tratată cu magneziu) de Coșneanu C.	3	385
* * * Consfătuirea asupra fontei cu grafit nodular, de Dumitrescu Tr.	1—2	199
* * * Metallovedenie i termiceskaia obralotka (Metalurgie fizică și tratamente termice) de Rotenstein B.	1—2	201

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том II 1957

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

	№	Стр.
БОЛДЖИУ М., Температурные спектры и их применение как новый метод исследования материи с примерами их применения в случае железа и некоторых сталей	4	415
ДЖЕРУ Н., ИЛИЕСКУ П., МОРОЯНУ А. и КРУЧАНУ Е., О структуре и магнитных свойствах некоторых сплавов системы Fe—C—Al	4	397
ПРОТОПОПЕСКУ М., К вопросу упрочнения технического алюминия при холодном волочении	1—2	9
ПРОТОПОПЕСКУ М., К вопросу о кинетике явления «довыделения» в одном сплаве типа дуралюмина	3	221
ПРОТОПОПЕСКУ М., К вопросу об упрочнении технического алюминия присадкой малых количеств легирующих веществ	4	425
РАШЕЕВ Д., Некоторые вопросы кинетики изотермических превращений в твердом состоянии чугунов с шаровидным графитом. Графитизация, образование аустенита, разложение перлита	3	241
СОФРОНИ Л., Влияние кремния на термическую обработку чугуна с шаровидным графитом	1—2	23

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

БУЗИНКУ Ж. и НИКОЛАИД М., Содержание германия в румынских рудах	1—2	75
ИСПАС М., Исследование руд с низким содержанием железа и высоким содержанием кремния	3	311
МАНТЯ Ш., БУЗИНКУ Ж. и ПЕТРЕСКУ Н., К вопросу об улучшении пирометаллургической обработки свинцовых концентратов	1—2	69
НЕГРЕСКУ Т. Т., Обессеривающая способность доменных шлаков. V. Способность шлаков системы SiO_2—CaO — FeO в жидком состоянии при 1 500° С абсорбировать серу	I—2	37
НЕГРЕСКУ Т. Т., Обессеривающая способность доменных шлаков. VI. Емкость поглощения серы шлаков системы SiO_2—CaO—MnO в жидком состоянии при 1 425° С	3	265
НЕГРЕСКУ Т. Т., Обессеривающая способность доменных шлаков. VII. Абсорбционная способность для серы шлаков системы SiO_2—CaO—BaO в жидком состоянии при 1 500° С	4	447
ТРИПША И., К вопросу об экспериментальном исследовании вязкости основных мартеновских шлаков. Сообщение 1. Лабораторное исследование вязкости и электропроводности основных шлаков	3	321
ШТЕФЭНЕСКУ К., ВИНЭШ В. и СОФРОНИ Л., Применение чугуна с шаровидным графитом в конструкции сельскохозяйственных машин	3	289

	№	Стр.
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
АТАНАСИУ И. и КЭЛУШАРУ А., К получению электролитических металлических порошков	3	337
ДАН Г., ШТЕФАН О. и ПРОТОПОПЕСКУ А., Изучение подшипников скольжения из пористого железа с улучшенными износоустойчивыми свойствами	4	465
ДОМША А. и МЮЛЛЕР Г., Использование окалины, полученной при прокатке для изготовления машинных частей посредством порошковой металлургии	1—2	79
ДОМША А., МОЛДОВАН В. и НИКОЛАЕ В., О применении смазывающих веществ при прессовании металлических порошков	1—2	87
ДОМША А. и КОЛАН Х., Некоторые проблемы металлургического исследования изделий, полученных спеканием металлических порошков	1—2	99
ДОМША А., МЮЛЛЕР Г., БЕРЕЦКИ Т. и КОВАЧ Ш., Об использовании нагрева токами высокой частоты для спекания металлических в частности тугоплавких порошков	1—2	113
ЛЭБУШКЭ Е. и ЛЭБУШКЭ Н., Экспериментальные исследования специфических свойств румынских твердых минералокерамических материалов для обработки металлов резанием	1—2	121
ЛЭБУШКЭ Е. и СТАНКУ Г., Влияние степени спекания на свойства двойных ферритов никеля	4	483
ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ		
КУЙДА О., Утолщение и утончение стенок стальных труб (несварных) при их протяжке без оправки	4	491
МИКУЛЕСКУ Р., К вопросу об улучшении технологического процесса производства бандажей на Металлургическом Комбинате Решица	3	351
РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
БОЛДЖИУ О. и ДУМИТРЕСКУ А., К термическим исследованиям минералов в горных породах. 1. Термодифференциальный анализ превращений каолинита и кварца при нагреве	1—2	155
БОЛДЖИУ О. и ДУМИТРЕСКУ А., К термическому изучению минералов из пород. II. Термодифференциальный анализ превращений некоторых минералов, встречающихся в глинистых породах	4	523
БРАНИСКИ А., Стронций, содержащий металлургические цементы	4	545
ВАНЧ Г. и МАЛТЕЗЯНУ Г., К вопросу об использовании бедных золотосодержащих пиритов в РНР	1—2	137
ДОБРЕСКУ Л., Термодинамическое исследование действия реактивов при флотации руд	1—2	171
ХУБЕР ПАНУ И. и ПОПА Э., К вопросу об установлении метода расчета производительности шаровых и стержневых мельниц	4	499
ЯНУ А., ТОТОЕСКУ Д., СТЕКЛАЧИ А. и БЭДИКЭ В., Исследование об освоении габбро из Чунгани	3	361
ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ		
ДУЛАМИЦЭ Т., О гипотезах и о развитии структуры и свойств металлических материалов	1—2	195
ДУЛАМИЦЭ Т., Некоторые теоретические вопросы структуры и механических свойств металлов	3	550

РЕЦЕНЗИИ И ИНФОРМАЦИИ

	№	Стр.
БОЗОРТ Р. М., Ферромагнетизм, Джеру Н.	1—2	204
БОЧИВАР А. А., Металловедение, Дулэмицэ Т.	1—2	203
БРАДФОРД Ж., Radioisotops in industry, Катреин Альфред	3	387
ЗАЩЕНКО К. И. и СОФРОНИ Л., Магниевый чугун, Косняну К.	3	385
КОМСТЭК Г., Titanium in Iron and Steel, Дан Г.	1—2	201
ЛИВШИЦ Б. Г., Физические свойства металлов и сплавов Джеру Н.	4	553
ЛОЗИНСКИЙ М. Г., Высокотемпературная металлография, Ротенштейн Б.	4	554
ПОЛУХИН П. У., Прокатка и калибровка двутавровых балок, Берку О.	3	383
СПИЦИН В. З., КОДОЧЕВ П. Н., ГОЛУТВИНА М. М., КУЗИНА А. Ф. и СОКОЛОВА З. А., Metode de lucru cu indicatori radioactivi, Ризеску К.	3	383
ТАРНОВСКИЙ И. И., ПОЗДЕЕВ А. А. и ЛЕСКОВ В. Б., Деформация металла при прокатке, Фишголд Р	3	384
* * * Совещание по чугуну с шаровидным графитом, Думитреску Т.	1—2	199
* * * Металловедение и термическая обработка, Ротенштейн Б.	1—2	201

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome II 1957

INDEX ALPHABÉTIQUE

	N°	Page
MÉTALLURGIE PHYSIQUE		
BOLGIU MARIA, Les spectres de température et leur utilisation en tant que nouvelle méthode d'étude de la matière. Quelques résultats pour le fer et certains aciers	4	415
GERU N., ILIESCU P., MOROIANU A. et CRUCIANU E., Sur la structure et les propriétés magnétiques de quelques alliages du système Fe-C-Al	4	397
PROTOPOPESCU MARIUS, Contribution à l'étude du durcissement de l'aluminium commercial étiré à froid	1—2	9
PROTOPOPESCU MARIUS, Cinétique du phénomène de précipitation dans un alliage du type duraluminium	3	221
PROTOPOPESCU MARIUS, Contribution à l'étude du durcissement de l'aluminium technique par alliage à de faibles pourcentages d'éléments d'addition	4	425
RAŞEEV D., Certains problèmes de la cinétique des transformations isothermes à l'état solide de la fonte à graphite nodulaire. Graphitisation, formation de l'austénite et décomposition de la perlite	3	241
SOFRONI L., Influence du silicium sur le traitement thermique de la fonte à graphite nodulaire	1—2	23
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
BUZINCU J. et NICOLAID M., La présence du germanium dans les minerais roumains	1—2	75
ISPAS M., Étude de quelques minerais de fer pauvres et silicieux de la République Populaire Roumaine	3	311
MANTEA ST., BUZINCU J. et PETRESCU N., Contribution à l'amélioration du traitement pyrométallurgique des concentrés plombeux	1—2	69
NEGRESCU TRAIAN TR., Pouvoir désulfurant des laitiers de hautfourneau. V. Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2—CAO—FeO,à l'état liquide, à 1 500°C	1—2	37
NEGRESCU TRAIAN TR., Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. VI. Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2—CaO—MnO, à l'état liquide, à 1 425°C	3	265
NEGRESCU TRAIAN TR., Pouvoir désulfurant des laitiers de haut-fourneau. VII. Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2—CaO—BaO, à l'état liquide, à 1 500°C	4	447
ŞTEFĂNESCU CL., VINEŞ V. et SOFRONI L., Emploi des fontes à graphite nodulaire à la construction des machines agricoles	3	321
TRIPŞA IOSIF, Contribution à l'étude expérimentale de la viscosité des laitiers Martin. I. Étude en laboratoire de la viscosité et de la conductivité des laitiers basiques	3	289

	N°	Page
MÉTALLURGIE DES POUDRES		
ATANASIU I. et CĂLUŞARU A., Sur l'obtention des poudres métalliques par voie électrolytique	3	337
DAN G., ŞTEFAN O. et PROTOPOPESCU A., étude sur les coussinets en fer poreux aux propriétés de résistance à l'usure améliorées	4	465
DOMŞA A. et MÜLLER G., Emploi des battitures de laminoir pour la confection des pièces de machines par les méthodes de la métallurgie des poudres	1—2	79
DOMŞA A., MOLDOVAN V. et NICOLAE V., Sur l'emploi des lubrifiants au pressage des poudres métalliques	1—2	87
DOMŞA A. et COLAN HORIA, Quelques problèmes de l'étude métallographique des pièces frittées à partir de poudres métalliques	1—2	99
DOMŞA A., MÜLLER G., BERECZKI T. et KOVÁCS ŞT., Sur l'utilisation du chauffage par courants à haute fréquence pour le frittage des poudres métalliques et, notamment, des poudres réfractaires	1—2	113
LĂBUŞCĂ ELENA et LĂBUŞCĂ NICOLAE, Recherches expérimentales sur les propriétés spécifiques des matériaux durs minéralo-céramiques roumains, destinés à l'usinage des métaux	1—2	121
LĂBUŞCĂ ELENA et STANCU GHEORGHE, L'influence du degré de frittage sur les propriétés des ferrites doubles de nickel	4	483
TRAVAIL DES MATÉRIAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES		
CUIDA OLEG, Epaississement et amincissement des parois des tubes en acier (sans soudure) par suite de leur étirage « à vide »	4	491
MICULESCU R., Contribution à l'amélioration de la qualité et du processus technologique de fabrication des bandages	3	351
MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES		
BOLGIU OVIDIU et DUMITRESCU AURELIA, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. I. Analyse thermique différentielle des transformations de la kaolinite et du quartz pendant le chauffage.	1—2	155
BOLGIU OVIDIU et DUMITRESCU AURELIA, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. II. Analyse thermique différentielle des transformations du talc, de la pyrophyllite et de la montmorillonite	4	523
BRANISKI AL., Ciments métallurgiques de strontium	4	545
DOBRESCU LUIGI, Étude thermodynamique de l'action des réactifs dans la flottation des minerais	1—2	171
HUBER PANU I. et POPA EMIL, Contribution à l'établissement d'une méthode de calcul de la capacité des broyeurs	4	499
IANU A., TOTOESCU D., STECLACI A. et BĂDICĂ V., Études sur la mise en valeur des Gabbros de Ciungani	3	361
VANCI GH. et MALTEZEANU GABRIELA, Contribution à la mise en valeur des pyrites aurifères pauvres de la République Populaire Roumaine	1—2	137
DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE		
DULĂMIŢĂ T., Au sujet des hypothèses et de l'évolution de la théorie en ce qui concerne la structure et les propriétés du matériel métallique	1—2	195
DULĂMIŢĂ T., Quelques problèmes ayant trait à la théorie de la structure des métaux et de leurs propriétés mécaniques	3	375
COMPTES RENDUS ET INFORMATIONS		
BOTCHIVAR A. A., *Metallovédénie* (Métallurgie physique), par *Dulămiţă T.*	1—2	203
BOZORTH RICHARD M., *Ferromagnétizm* (Ferromagnétisme), par *Geru N.*	1—2	204
BRADFORD JOHN, *Radioisotopes in Industry* (Les isotopes radio-actifs en industrie), par *Kathrein Alfred*	3	387

	N°	Page
COMSTOK GEORGE F., *Titanium in Iron and Steel* (Le titane dans le fer et l'acier), par *Dan G.*	1—2	201
LIVSIT B. G., *Fizitcheskié svoistva métalov i splavov* (Propriétés physiques des métaux et alliages), par *Geru N.*	4	553
LOZINSKI M. G., *Vyssokotémpératurnaïa métallografia* (La métallographie à hautes températures), par *Rotenstein B.*	4	554
POLOUKHIME P. U., *Prokatka i kalibrovka dvoutavrovykh balok* (Laminage et calibrage du double T), par *Bercu S.*	3	383
SPITINE V. Z., KODOTCHIOV P. N., GOLOUTVINA M. M., KOUZINA A. F. et SOKOLOVA Z. A., *Metode de lucru cu indicatori radioactivi* (Méthodes de travail à indicateurs radio-actifs), par *Rizescu C.*	3	388
TARNOVSKI I. I., POZDÉEV A. A. et LIASKOV V. B., *Deformatzia métalla pri prokatka* (Déformation du métal au cours du laminage), par *R. Fischgold.*	3	384
VASTCHENKO K. I. et SOFRONI L., *Magniévime tchiougoune* (La fonte traitée au magnésium), par *Cosneanu C.*	3	385
* * * Conférence sur la fonte à graphite nodulaire, par *Dumitrescu Tr.*	1—2	199
* * * *Métallovédénié i termitschéskaia obralotka* (Métallurgie physique et traitements thermiques), par *Rotenstein B.*	1—2	201

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII